



Réactivité d'agrégats de palladium supportés sur MgO(100) : adsorption du NO, réactions CO+NO et CO+O₂

Laurent Piccolo

► To cite this version:

Laurent Piccolo. Réactivité d'agrégats de palladium supportés sur MgO(100) : adsorption du NO, réactions CO+NO et CO+O₂. Matériaux. Université de la Méditerranée - Aix-Marseille II, 1999. Français. NNT : . tel-00445979

HAL Id: tel-00445979

<https://theses.hal.science/tel-00445979>

Submitted on 11 Jan 2010

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITE DE LA MEDITERRANEE (AIX-MARSEILLE II)

FACULTE DES SCIENCES DE LUMINY

163 Avenue de Luminy, 13288 Marseille Cedex 9

THESE

présentée par

Christian Laurent PICCOLO

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LA MEDITERRANEE

Spécialité : Science des matériaux

**Réactivité d'agrégats de palladium supportés sur MgO(100) :
adsorption du NO, réactions CO+NO et CO+O₂**

Soutenue le lundi 13 décembre 1999

devant le jury composé de :

Luc BARBIER

Jean-Claude BERTOLINI (Rapporteur)

Bernard BOURGUIGNON (Rapporteur)

Claude HENRY (Directeur de thèse)

Wolf-Dieter SCHNEIDER

Jean SUZANNE (Président)

Thèse préparée au

**CENTRE DE RECHERCHE SUR LES MECANISMES DE LA CROISSANCE CRISTALLINE
CRMC2-CNRS, Campus de Luminy, Case 913, 13288 Marseille Cedex 9**

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION.....	5
1 METHODES ET OUTILS EXPERIMENTAUX	11
1.1 DISPOSITIF EXPERIMENTAL	11
1.1.1 <i>La chambre de préparation</i>	<i>11</i>
1.1.2 <i>La chambre de réaction</i>	<i>12</i>
1.1.3 <i>La source de jet moléculaire.....</i>	<i>13</i>
1.2 PROTOCOLE EXPERIMENTAL	15
1.3 ACQUISITION ET TRAITEMENT DES SIGNAUX DE REACTIVITE	16
1.3.1 <i>La spectrométrie de masse alliée au jet moléculaire pulsé</i>	<i>16</i>
1.3.2 <i>L'analyse des signaux d'adsorption-désorption.....</i>	<i>19</i>
1.3.2.1 Mesures en impulsion unique.....	19
1.3.2.2 Mesures en modulation périodique	27
1.3.3 <i>L'analyse des signaux de réaction.....</i>	<i>32</i>
1.4 ELABORATION ET CARACTERISATION DES ECHANTILLONS.....	35
1.4.1 <i>Spectroscopie d'électrons Auger</i>	<i>35</i>
1.4.2 <i>Microscopie électronique en transmission</i>	<i>37</i>
1.4.2.1 Observation des échantillons utilisés	37
1.4.2.2 Analyse des images de microscopie.....	46
2 ADSORPTION DU MONOXYDE D'AZOTE	51
2.1 INTRODUCTION.....	51
2.1.1 <i>L'adsorption du NO sur les surfaces de monocristaux</i>	<i>51</i>
2.1.2 <i>L'adsorption du NO sur les catalyseurs modèles supportés</i>	<i>53</i>
2.2 ADSORPTION DE NO SUR MGO	55
2.2.1 <i>Cinétique d'adsorption</i>	<i>55</i>
2.2.2 <i>Distribution angulaire</i>	<i>56</i>
2.2.2.1 MgO(100) clivé sous ultravide.....	56
2.2.2.2 MgO(100) clivé à l'air.....	59
2.3 ADSORPTION DE NO SUR Pd/MGO	60
2.3.1 <i>Cinétique d'adsorption</i>	<i>60</i>
2.3.1.1 Adsorption initiale.....	60
2.3.1.2 Adsorption ultérieure.....	64

2.3.1.3 Energie de désorption du NO	67
2.3.2 <i>Distribution angulaire – rôle du support</i>	69
2.3.3 <i>Effet de la morphologie des agrégats</i>	77
2.4 CONCLUSION	81
3 REDUCTION DU MONOXYDE D'AZOTE PAR LE MONOXYDE DE CARBONE	83
3.1 INTRODUCTION	83
3.2 MECANISME REACTIONNEL	87
3.2.1 <i>Régime stationnaire</i>	87
3.2.1.1 Effet de la température du catalyseur.....	87
3.2.1.2 Effet de la pression partielle de CO	90
3.2.2 <i>Régime transitoire</i>	93
3.3 EFFET DE LA MORPHOLOGIE DU CATALYSEUR	98
3.4 CONCLUSION	105
4 OXYDATION DU MONOXYDE DE CARBONE.....	107
4.1 INTRODUCTION	107
4.1.1 <i>La réaction $CO+O_2$ sur les surfaces de monocristaux</i>	107
4.1.2 <i>La réaction $CO+O_2$ sur les catalyseurs modèles supportés</i>	110
4.2 REGIME STATIONNAIRE DE REACTION	112
4.2.1 <i>Effet de la pression partielle d'oxygène</i>	113
4.2.2 <i>Effet de la température et de la morphologie du catalyseur</i>	113
4.3 REGIME TRANSITOIRE DE REACTION	115
4.3.1 <i>Expériences en jet de CO et pression d'oxygène</i>	115
4.3.1.1 Expériences	115
4.3.1.2 Modélisation de l'ensemble du régime transitoire avec un seul type de site d'adsorption du CO	121
4.3.1.3 Modélisation du régime transitoire après fermeture du jet de CO avec deux types de sites d'adsorption du CO.....	127
4.3.2 <i>Dosage de couches adsorbées d'oxygène par un jet de CO</i>	132
4.3.2.1 Expériences	132
4.3.2.2 Modélisation.....	138
4.4 CONCLUSION	142
CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES	145
BIBLIOGRAPHIE	149

INTRODUCTION

Un *catalyseur* est une substance qui accélère une réaction chimique, sans être altérée par cette réaction. La catalyse est dite *hétérogène* lorsque le catalyseur appartient à une phase distincte de la phase réactionnelle ; dans la majorité des cas, le catalyseur est solide et les réactifs sont gazeux, la réaction ayant lieu à l'interface gaz-solide. Le catalyseur abaisse la barrière énergétique de formation des produits, notamment grâce à la *chimisorption* de l'un – au moins – des réactifs. Les sites d'adsorption étant constitués d'un petit nombre d'atomes, il est important de remarquer que la réactivité est sensible à la structure électronique *locale*, qui est elle-même intimement liée à la structure atomique locale de la surface du catalyseur. La catalyse hétérogène intervient dans de nombreux procédés industriels, tels que le raffinage du pétrole brut et la pétrochimie, la synthèse de l'ammoniac, la réduction de la pollution (notamment la purification des gaz d'échappement des automobiles), etc. Les métaux de transition de fin de série (groupe VIII du tableau de Mendeleïev) et les métaux nobles (groupe IB) représentent la majeure partie des catalyseurs. Les catalyseurs industriels sont constitués de particules métalliques de dimension nanométrique, supportées sur des poudres d'oxyde ; le but recherché est de minimiser les coûts en augmentant la surface spécifique de métal exposée au gaz. Si l'approche scientifique de la catalyse (notamment la *cinétique*, i.e. la mesure et l'analyse des vitesses de réaction) date du début du XIX^e siècle, la compréhension de l'acte catalytique en vue d'optimiser la synthèse des catalyseurs reste aujourd'hui d'actualité. Les catalyseurs industriels étant des matériaux complexes, une meilleure connaissance de la catalyse passe par l'utilisation de *catalyseurs modèles* [1].

Les *surfaces étendues de monocristaux* constituent le matériau catalyseur le plus simple, le mieux défini, et le plus facile à caractériser à l'aide des techniques classiques de science des surfaces. Elles sont particulièrement bien adaptées à l'étude du *mécanisme* (i.e. des étapes élémentaires) des réactions catalytiques, à l'échelle moléculaire [2]. De plus, l'utilisation de surfaces de diverses orientations cristallographiques pour catalyser une même réaction permet de tester la *sensibilité à la structure* de cette réaction [3,4]. En outre, les surfaces de monocristaux permettent d'étudier les *effets d'alliage* [5]. Seulement quelques réactions peuvent aujourd'hui être considérées comme bien comprises. Parmi celles-ci, la réaction d'oxydation du monoxyde de carbone, catalysée par le rhodium, le platine et le palladium, figure en bonne place [6]. Nous y reviendrons de façon détaillée au chapitre 4 de ce mémoire. La synthèse du méthanol ($\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$), catalysée industriellement par des particules de cuivre supportées sur de l'oxyde de zinc, fait aussi partie des réactions dont le mécanisme est élucidé [7]. Enfin, la synthèse de l'ammoniac ($\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow 2\text{NH}_3$), catalysée par le fer, a également fait l'objet d'une attention particulière. L'étape limitante de cette réaction est la dissociation de l'azote adsorbé. Stoltze et Norskov [8] ont montré qu'il était possible, à l'aide d'un modèle micro-cinétique se basant sur des données obtenues dans des conditions d'ultravide sur un monocristal de fer, de retrouver la vitesse expérimentale de formation de

l'ammoniac sur un catalyseur « réel », mesurée à des pressions pouvant atteindre 300 atmosphères.

Ce résultat fait figure d'exception car le fait de faire varier la pression des gaz de plusieurs ordres de grandeur doit avoir une incidence sur les concentrations en adsorbats, et aussi peut-être sur le mécanisme réactionnel. Outre les conditions de pression, une autre différence majeure existe entre la catalyse réelle et la chimie des surfaces de monocristaux : la structure du matériau catalyseur. Qu'y a-t-il de commun en effet entre la surface des particules utilisées dans l'industrie et celle des monocristaux « parfaits » ? La présence d'une multitude d'arrangements atomiques à la surface des particules catalytiques, qui de surcroît ont une taille réduite, n'a-t-elle pas une influence sur la vitesse des réactions ? Enfin, quel est le rôle joué par le support de ces particules ? C'est pour répondre à ces questions que sont nés les *catalyseurs modèles supportés*. Ces derniers sont constitués d'agrégats métalliques répartis de façon homogène sur une surface plane d'oxyde. Cet oxyde peut être un cristal massif ou un film mince déposé sur un métal. Le plus souvent, les agrégats sont élaborés par croissance sous ultravide. Ils doivent avoir une dispersion de taille aussi faible que possible, afin de pouvoir transposer les résultats de réactivité obtenus pour une collection d'agrégats à un seul de ces agrégats, dont la taille et la morphologie seront parfaitement déterminées. L'homogénéité et la planéité de ces catalyseurs modèles permettent de caractériser leur structure et leur morphologie à l'aide des techniques courantes de science des matériaux (microscopies électroniques, diffractions d'électrons, de rayons X, d'atomes d'hélium, microscopies en champs proche, etc.) [9,10,11,12].

La première étude sur un catalyseur modèle supporté a été menée en 1978 par Thomas *et al.* sur le système CO/Pd/mica [13]. Avant de s'intéresser à des réactions entre molécules adsorbées, beaucoup d'équipes ont d'abord considéré l'étape d'adsorption elle-même. La plupart des études de chimisorption ont été réalisées par désorption thermique programmée (TPD) de molécules simples. Ainsi, il faut mentionner certains des nombreux travaux concernant l'adsorption du monoxyde de carbone (CO/ Pd/mica [13,14], Pd/Al₂O₃ [15], Pd/MgO [16], Pt/Al₂O₃ [17], Pt/ZnO [17], Rh/Al₂O₃ [18]), du monoxyde d'azote (NO/ Pd/Al₂O₃ [19], Pd/SiO₂ [20], Pt/Al₂O₃ [17]), de l'hydrogène (H₂/Pd/Al₂O₃ [19]) et du méthanol (CH₃OH/Cu/ZnO [21]). Plus près de la catalyse, les réactions proprement dites ont fait l'objet de nombreuses investigations sur des catalyseurs modèles supportés. Parmi les réactions étudiées, citons l'oxydation du monoxyde de carbone ((CO+O₂)/ Pd/mica [22], Pd/Al₂O₃ [23,24], Pd/SiO₂ [25,26], Pd/MgO [27,28], Pt/Al₂O₃ [29], Pt/MgO [30], Rh/Al₂O₃ [31], Au/MgO [32], Au/TiO₂ [33]), la réduction du monoxyde d'azote par le monoxyde de carbone ((NO+CO)/ Pd/Al₂O₃ [34], Pd/SiO₂ [20]), la méthanation ((CO+H₂)/Ni/SiO₂ [35]), l'hydrogénation des hydrocarbures (hydrogénation de l'éthylène/Ni/SiO₂ [36], du 1,3-butadiène/Pd/SiO₂ [37], du 1,3-butadiène/Pd/support carboné [38]) et les hydrogénolyses (hydrogénolyse du méthylcyclopentane/Pt/Al₂O₃ [39], du n-butane/Ni/SiO₂ [36], de l'éthane/Ni/SiO₂ [35]).

Tentons de tirer quelques enseignements généraux des exemples qui viennent d'être cités. Historiquement, les travaux précédents se sont focalisés sur deux aspects : l'effet du support et l'effet de la taille des agrégats sur leurs propriétés catalytiques. Ces dernières sont l'*activité*

(vitesse de formation d'un produit de réaction) et la *sélectivité* (formation d'un produit plutôt qu'un autre) du catalyseur. Outre l'influence notable de la nature du support sur la morphologie des agrégats, on peut distinguer trois types d'*effets de support* intrinsèques. Tout d'abord, certaines molécules ont la possibilité de se physisorber et de diffuser sur le support du catalyseur. Un transit des molécules entre le support et les agrégats (*spillover*) peut donc exister. Ce phénomène influe sur la concentration en réactifs adsorbés sur les particules, ce qui peut avoir une incidence sur la vitesse de la réaction catalysée. Cet effet a été largement caractérisé dans le cas de la diffusion du CO sur le mica [22], l'oxyde de magnésium [40] et l'alumine [15], et a pu être précisément modélisé [41,42]. Nous y reviendrons aux chapitres 2 et 3 dans le cas de la diffusion de NO sur MgO et de ses conséquences pour la réaction CO+NO.

D'autre part, certains systèmes présentent une forte interaction métal-support (*strong metal-support interaction*, SMSI). Ainsi, dans le cas de Pt/TiO₂(110) [43], une « encapsulation » des agrégats par une couche d'oxyde de titane (TiO_x) est observée après recuit à 450 K. La vitesse du processus de diffusion de cet oxyde sur les agrégats augmente avec la température, et décroît lorsque la hauteur des îlots de platine augmente. Ce phénomène « SMSI » induit une diminution de la capacité de chimisorption des agrégats.

Enfin, la structure électronique du support peut influencer la structure électronique, et donc la réactivité, de petits agrégats (*effet électronique*). Ce phénomène pourrait notamment être à l'origine de la réactivité d'agrégats d'or supportés sur TiO₂. En effet, il a été observé que, contrairement à l'or massif, des agrégats d'or de taille comprise entre 2 et 4 nm catalysaient la réaction d'oxydation du CO à basse température (voisine de l'ambiante) [44,33]. Ce phénomène encore inexpliqué suscite actuellement l'intérêt de nombreuses équipes de recherche.

Les *effets de taille* peuvent avoir différentes origines [45,46]. Dans la plupart des études précédentes, les agrégats comportent plusieurs centaines, voire milliers d'atomes. Ces agrégats peuvent donc être considérés comme des « solides », à la surface desquels des facettes de diverses orientations cristallographiques sont présentes. Plus que la taille, c'est donc la morphologie des agrégats qui importe ici, même si la morphologie peut parfois dépendre de la taille. Lorsque la taille (\approx diamètre) est inférieure à environ 5 nm, les atomes qui constituent la jonction entre les facettes des agrégats (i.e. les atomes d'arêtes) représentent une fraction non négligeable du nombre total d'atomes de surface (environ 30% pour un polyèdre de Wulff de taille 3 nm [47]). En d'autres termes, la coordinence moyenne des atomes de surface diminue fortement lorsque la taille des particules devient inférieure à quelques nanomètres. C'est donc pour ces petites tailles que des variations importantes de réactivité, par rapport au matériau massif, peuvent être observées (*effets de taille géométriques* ou *morphologiques*).

Les expériences de chimisorption de CO ont permis de souligner l'importance de la morphologie. Ainsi, l'adsorption du CO sur le palladium est moléculaire, sauf si la surface des agrégats est rugueuse (auquel cas le CO peut se dissocier) [10]. De plus, du fait que les arêtes des agrégats lient plus fortement le CO que les facettes [48], l'énergie moyenne d'adsorption du CO augmente lorsque la taille des agrégats diminue en dessous de 5 nm [49].

Il est intéressant de noter que ce résultat est en accord avec des calculs de structure électronique [50,51,10]. Nous verrons au chapitre 4 que cet effet morphologique a des conséquences sur la cinétique de la réaction d'oxydation du CO, qui est pourtant considérée comme insensible à la structure.

Concernant les réactions catalytiques, l'exemple de l'hydrogénation du butadiène en butène est intéressant, car il souligne encore une fois l'importance de la prise en compte de la morphologie des agrégats dans l'analyse des effets de taille. Tardy *et al.* [38] ont montré que la vitesse de la réaction chutait considérablement (facteur >1000) lorsque la taille des agrégats de platine diminuait de 3.0 à 1.4 nanomètres. Cette chute de réactivité est due à la contamination des agrégats par le carbone issu de la dissociation de l'hydrocarbure. La contamination a pourtant été trouvée très faible sur des catalyseurs conventionnels d'une taille moyenne de 1.2 nm [52]. Cette différence est attribuée aux conditions d'élaboration des deux catalyseurs. Les particules « modèles », élaborées dans ce cas à température ambiante, sont plates et très rugueuses [53]. Au contraire, les particules « conventionnelles », réduites sous hydrogène à haute température, ont certainement une forme plus compacte, avec des facettes (111) et (100) lisses. On peut donc expliquer la différence observée par le fait que les molécules de butadiène se dissocient davantage sur les sites de faible coordinence, dont la proportion augmente lorsque la taille et/ou la température de préparation diminuent.

Un autre effet de taille peut apparaître dans le cas de grosses molécules (ex. : butane [36]) chimisorbées sur des agrégats. La configuration d'adsorption de ces molécules peut être plus ou moins bien adaptée à la géométrie des sites d'adsorption. D'où une influence importante de la taille et de la morphologie des agrégats sur leur réactivité vis-à-vis de telles molécules (*effets d'ensemble*). Par exemple, dans l'hydrogénolyse du n-butane sur Ni/SiO₂ [36], la chute d'activité catalytique observée pour des tailles inférieures à environ 2 nm est attribuée au fait qu'un minimum d'atomes de nickel adjacents est requis pour adsorber la molécule de butane.

Enfin, en marge des travaux « classiques » sur les catalyseurs modèles supportés, un nouveau champ d'étude est apparu récemment : la réactivité d'agrégats *monodispersés* (i.e. ayant tous exactement la même taille) [54]. Ces derniers sont produits en jet, sélectionnés en masse, puis déposés sur un substrat. Pour de tels objets, qui ne comportent que quelques atomes, et se rapprochent donc davantage des molécules que des solides, des *effets de taille quantiques* sont à considérer. Dans l'exemple de l'oxydation du CO sur des agrégats de platine déposés sur MgO, Heiz *et al.* [30] observent des variations abruptes de réactivité en faisant varier le nombre d'atomes (compris entre 5 et 20) dans l'agrégat. Bien entendu, les *effets électroniques* liés au support, que nous avons évoqués plus haut, ont sûrement aussi une incidence sur les propriétés catalytiques de ces petits agrégats.

Cela montre bien qu'une classification des effets de taille et de support est toujours quelque peu arbitraire. Même dans le cas d'agrégats de plus grande taille, la description que nous faisons des effets de taille géométriques est forcément réductrice. En effet, d'un point de vue chimique, la surface des agrégats n'est certainement pas qu'une simple superposition de facettes et d'arêtes. La structure électronique des atomes de surface peut par exemple être perturbée au voisinage des arêtes par rapport au centre des facettes. Ainsi l'activité et la sélectivité catalytiques dépendent non seulement de la nature du métal catalyseur et de la

réaction considérée, mais aussi de nombreux autres facteurs (taille, morphologie, support), qui souvent s'entremêlent.

Le but de cette thèse est de préciser le lien existant entre la morphologie d'agrégats métalliques supportés et leur réactivité vis-à-vis de réactions chimiques simples. Ce travail s'inscrit dans la continuité des travaux de notre équipe sur le catalyseur modèle supporté Pd/MgO(100). L'étude *in situ*, par diffraction d'atomes d'hélium, de la nucléation et de la croissance des agrégats a fait l'objet de la thèse de M. Meunier [55,56,57]. La morphologie des agrégats supportés sur des surfaces étendues de MgO a été étudiée lors des thèses de H. Graoui [58,59] et de C. Duriez [60,61] par microscopie électronique en transmission. Ces travaux sont complétés par des études sur des poudres de MgO [62]. C. Duriez a aussi analysé la cinétique d'adsorption du CO sur le système Pd/MgO [40,16,49]. La chimisorption du CO a également fait l'objet d'études par absorption infrarouge [48]. Enfin, lors de son stage post-doctoral, C. Becker a effectué des expériences préliminaires d'oxydation du CO [27,63]. Dans ce travail de thèse, nous avons poursuivi ces dernières expériences, puis nous nous sommes intéressés à l'adsorption du NO et à sa réduction par le CO.

Ce mémoire est divisé en quatre chapitres. Le *chapitre 1* décrit l'ensemble expérimental. Nous y décrivons les échantillons utilisés dans les expériences de réactivité. De plus, un soin particulier a été apporté à l'analyse des signaux de spectrométrie de masse. Ces signaux étant à la fois riches et complexes, la lecture de ce chapitre est utile pour avoir une idée précise des informations accessibles par la technique de jet moléculaire pulsé. Dans le *chapitre 2*, nous exposons les résultats concernant l'adsorption du NO. Nous avons souhaité réaliser une étude aussi complète que possible de l'interaction NO/Pd/MgO, dans la limite de notre dispositif expérimental. Ainsi, en plus de la cinétique de désorption, nous avons précisément caractérisé le phénomène de dissociation et l'interaction de NO avec le support. Le *chapitre 3* regroupe les résultats relatifs à la réaction CO+NO. Nous nous sommes attachés à comprendre le mécanisme de cette réaction, qui est assez peu connu et prête à controverse, avant d'analyser l'influence de la morphologie du catalyseur sur sa réactivité. Les chapitres 2 et 3 sont complémentaires, car relatifs à un même ensemble d'expériences : certains résultats présentés dans le chapitre 2 servent de base à l'analyse des résultats du chapitre 3. Enfin, dans le *chapitre 4*, qui est relativement indépendant des deux précédents, c'est principalement la cinétique transitoire de la réaction CO+O₂ qui a été considérée. A l'aide de simulations, nous avons étudié en détail le mécanisme réactionnel, en tentant de mettre en valeur les spécificités dues aux agrégats, à la lumière des nombreux résultats existant sur les monocristaux.

1 METHODES ET OUTILS EXPERIMENTAUX

1.1 Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental est principalement constitué de trois enceintes à ultravide, représentées figure 1.1. Nous décrirons le dispositif d'acquisition des données au paragraphe 1.3.

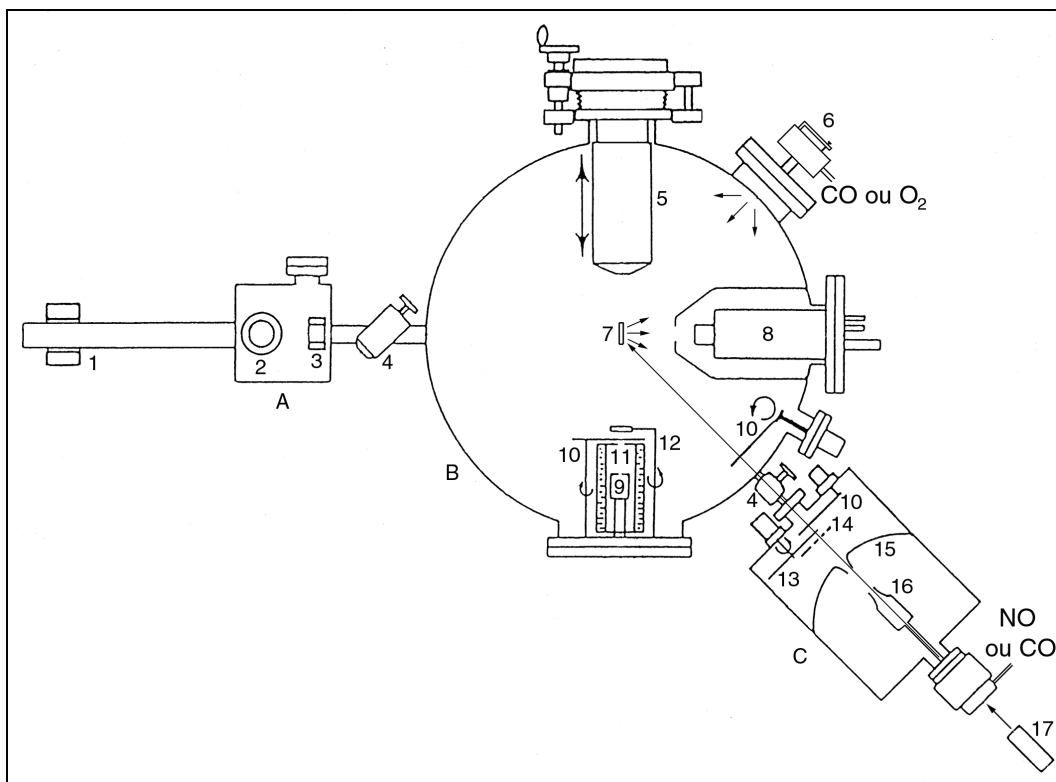


figure 1.1 : Dispositif expérimental. (A) Chambre de préparation. (B) Chambre de réaction. (C) Source de jet moléculaire. (1) Canne de transfert magnétique. (2) Cliveur. (3) Four de dégazage. (4) Vanne à vue directe. (5) Spectromètre d'électrons Auger. (6) Vanne à fuite. (7) Echantillon. (8) Spectromètre de masse quadripolaire. (9) Cellule de Knudsen de Pd. (10) Obturateur. (11) Piège cryogénique. (12) Balance à quartz. (13) Modulateur. (14) Collimateurs. (15) Ecorceur. (16) Tuyère. (17) Laser d'alignement.

1.1.1 La chambre de préparation

Les monocristaux d'oxyde de magnésium (pureté 4N, fournis par II-Chem, Royaume-Uni) sont introduits dans la chambre de préparation, où ils sont dégazés et éventuellement clivés. Les cristaux clivés à l'air sont de dimensions 10×10×2 mm (faces d'orientation (100)) et sont maintenus sur leur porte-échantillon par des clips. Les cristaux destinés à être clivés

sous ultravide sont des cubes de 6 mm de côté; ils sont maintenus fermement sur leur porte-échantillon par des cales. La chambre de préparation comporte principalement:

- un **four de dégazage** tubulaire muni d'un thermocouple étalonné, permettant de chauffer les échantillons par rayonnement jusqu'à 700°C,
- un **cliveur** composé d'une lame en carbure de tungstène actionnée par un passage en translation.

Le système de pompage est constitué d'une pompe ionique (vitesse de pompage : 25 l.s⁻¹) et d'un sublimateur de titane refroidi à l'eau, le vide primaire étant réalisé au moyen d'une pompe turbomoléculaire. La pression est mesurée par une jauge à ionisation. La pression minimale est d'environ 1×10⁻⁹ Torr.

1.1.2 La chambre de réaction

C'est dans cette enceinte que l'on effectue le dépôt du palladium sur le MgO et les mesures de réactivité. Elle comprend principalement les éléments suivants :

- Un **porte-objet** pouvant effectuer cinq mouvements indépendants : trois translations (x, y, z) et deux rotations autour de deux axes, l'un appartenant à la surface du cristal (par cette rotation, on fixe l'angle d'incidence θ), et l'autre perpendiculaire (par cette rotation, on fixe l'angle azimutal ϕ). Le cristal de MgO est fixé sur un porte-échantillon, lequel vient se loger dans le porte-objet. Le porte-échantillon est transféré de la chambre de préparation à la chambre de réaction à l'aide d'une canne magnétique.
- Un **four**, solidaire du porte-objet, permettant de chauffer le porte-échantillon par rayonnement à une température comprise entre la température ambiante et 450°C. La température de la surface de l'échantillon est contrôlée et mesurée au degré près grâce à une régulation thermique (de type PID, proportionnel-intégral-dérivé) et à un thermocouple étalonné¹ situé sur le porte-objet.
- Une **cellule de Knudsen**, munie d'un thermocouple, pour l'évaporation du palladium. Le principe est de chauffer le palladium solide afin d'augmenter sa pression de vapeur. La cellule comporte un creuset en alumine percé d'un orifice de dimension faible (diamètre : 0.8 mm) devant le libre parcours moyen des atomes de Pd. Cela permet d'obtenir un jet effusif (ou thermique) dont l'intensité ne dépend que de la température de la cellule. Les atomes de Pd produits par la cellule viennent se condenser sur le substrat. La cellule est entourée d'un piège refroidi par circulation d'air liquide, ce qui permet de maintenir l'ultravide (pression inférieure à 1×10⁻⁹ Torr) durant l'évaporation, limitant ainsi les risques de contamination de l'échantillon par le gaz résiduel. Ce dernier point est crucial dans les études de chimisorption sur métaux réactifs. Un obturateur permet de contrôler la durée d'exposition de la surface de MgO au jet de Pd. Une balance à quartz escamotable permet d'étalonner la cellule de palladium. Au cours de nos expériences, le flux de Pd au niveau de l'échantillon était d'environ 2×10¹³ atomes.cm⁻².s⁻¹.

¹ Nous avons effectué cet étalonnage au moyen d'un second thermocouple, placé dans un petit trou percé à la surface d'un cristal-test de MgO.

- Un **spectromètre de masse** quadripolaire à pompage différentiel. Ce pompage, assuré par une pompe ionique standard et une pompe ionique à gaz rares de vitesse 25 l.s^{-1} chacune, permet : (a) d'augmenter le rapport (signal provenant de la surface)/(signal dû à la pression isotrope) en diminuant la pression isotrope dans la cage d'ionisation, (b) d'augmenter la vitesse de réponse du spectromètre en diminuant la constante de temps de mise à l'équilibre de la pression dans la cage d'ionisation lorsqu'on y envoie une impulsion de gaz. La grande sensibilité du spectromètre (limite de détection : $10^7 \text{ molécules.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$) et la proximité de sa tête avec la surface de l'échantillon (4 cm) favorisent également la détection des flux (ré)émis par la surface. Le diamètre d'ouverture de la cage d'ionisation est de 3 mm.
- Une **jauge à ionisation** pour la mesure des pressions isotropes totales.
- Un **spectromètre d'électrons Auger** à analyseur à miroirs cylindriques. Il nous permet de vérifier la pureté chimique des surfaces de MgO et de Pd/MgO.

Le pompage de l'enceinte est assuré par une pompe ionique (300 l.s^{-1}), un sublimateur de titane refroidi par circulation d'air liquide, et/ou une pompe à diffusion d'huile (1000 l.s^{-1}). La pression minimale dans la chambre de réaction est de $1 \times 10^{-10} \text{ Torr}$.

Enfin, les gaz non introduits par jet moléculaire (oxygène N55 pour la réaction $\text{CO} + \text{O}_2$ et CO N47 pour la réaction $\text{CO} + \text{NO}$) le sont au moyen d'une vanne à fuite, qui sépare la chambre de réaction de la ligne de gaz, à l'intérieur de laquelle la pression est supérieure à 1 atm. Ce système permet de maintenir dans la chambre une pression de gaz constante, et aussi faible que souhaitée.

1.1.3 La source de jet moléculaire

Elle permet d'obtenir un jet dirigé de grande intensité et de faible dispersion de vitesse. Nous détaillons son fonctionnement, étape par étape :

- 1) Le gaz, à une pression d'introduction P_0 ($P_0 \sim 10 \text{ Torr}$) mesurée par un manomètre absolu et régulée par un détendeur à basse pression, est détendu au travers d'un orifice de petite taille, la tuyère (diamètre 0.2 mm), dans une première chambre où règne une pression P_1 ($P_1 \sim 10^{-3} \text{ Torr}$). Avec un tel rapport de pression ($P_0/P_1 \sim 10^4$), la détente isentropique produit un jet en régime moléculaire, ce qui signifie que les interactions entre molécules dans le jet sont négligeables (grand libre parcours moyen). La vitesse thermique du gaz diminuant lors de la détente, on assiste à une focalisation spatiale des vecteurs-vitesse (jet dirigé) et à une monochromatisation en énergie (faible dispersion de vitesse). Précisons que la tuyère est à température ambiante.
- 2) Le gaz passe ensuite au travers d'un diaphragme de forme spéciale appelé « écorceur » (diamètre 0.5 mm) et pénètre dans une deuxième chambre, de pompage indépendant, où règne une pression P_2 ($P_2 \sim 10^{-7} \text{ Torr}$). Le rôle de l'écorceur est de ne retenir que la partie axiale du jet, qui est la moins divergente et la plus monochromatique (nombre de Mach² le plus élevé). Une série de diaphragmes permettent ensuite de collimater le jet (diamètre compris entre 0.15

² On a l'habitude de caractériser le jet par son nombre de Mach M , défini par : $M = u_s/a$ où u_s est la vitesse d'entraînement du gaz et a la vitesse locale du son. Dans nos conditions de fonctionnement, $M \approx 3$. Cela justifie la dénomination « source supersonique ».

et 0.70 mm) de façon à ajuster le diamètre du spot, i.e. la surface d'intersection entre le jet et l'échantillon (entre 1 et 5 mm). Dans ce travail, la taille du spot est de 4.4 mm grâce à l'utilisation d'un collimateur de 0.6 mm. La divergence angulaire correspondante est de 0.4° . Dans ce deuxième étage, il est également possible de moduler le jet en impulsions rectangulaires de haute fréquence (entre 10 et 400 Hz) grâce à un disque rotatif à deux fentes. Nous n'avons pas utilisé ce dispositif dans le présent travail. On peut également faire varier l'intensité du jet d'un facteur 2 en modifiant la distance tuyère-écorceur. Cependant nous avons travaillé à intensité fixe.

3) Enfin, le jet moléculaire pénètre dans la chambre de réaction, où règne une pression de l'ordre de 10^{-10} Torr. Un diaphragme de diamètre 3 mm (supérieur au diamètre du jet) permet de limiter l'augmentation de pression dans l'enceinte de réaction quand elle est mise en communication avec la source. Dans cette enceinte, un obturateur, actionné par un moteur pas à pas et synchronisé grâce à une fourche optoélectronique, autorise la modulation à basse fréquence (inférieure à 10 Hz) du jet.

Les deux groupes de pompage correspondant au premier et au deuxième étage sont identiques et indépendants : chacun est constitué d'une pompe à diffusion d'huile (750 l.s^{-1}) munie d'un piège à air liquide. Les pressions P_1 et P_2 dans le premier et le deuxième étage sont mesurées par des jauges à ionisation.

On vérifie l'alignement de la source et du centre de la surface de l'échantillon à l'aide d'un faisceau laser, qui parcourt le trajet du jet moléculaire. Notons de plus que le trou d'entrée du spectromètre de masse se trouve dans le plan d'incidence défini par l'axe du jet et la normale à la surface de l'échantillon.

	CO	NO
Pression d'introduction	$P_0=20 \text{ Torr}$	$P_0=20 \text{ Torr}$
Pression dans le 1 ^{er} étage de la source	$P_1=4.3 \times 10^{-4} \text{ Torr}$	$P_1=1.6 \times 10^{-3} \text{ Torr}$
Pression dans le 2 ^{ème} étage de la source	$P_2=4.6 \times 10^{-7} \text{ Torr}$	$P_2=3.7 \times 10^{-7} \text{ Torr}$
Flux du jet sur l'échantillon et pression équivalente à ce flux	$F_{\text{CO}}^{\text{jet}}=2.0 \times 10^{13} \text{ moléc.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ $p_{\text{CO}}^{\text{jet}}=5.2 \times 10^{-8} \text{ Torr}$	$F_{\text{NO}}^{\text{jet}}=1.9 \times 10^{13} \text{ moléc.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ $p_{\text{NO}}^{\text{jet}}=5.2 \times 10^{-8} \text{ Torr}$
Augmentation de pression isotrope dans la chambre de réaction en présence du jet et flux équivalent à cette pression	$\Delta P=p_{\text{CO}}^{\text{iso}}=2.7 \times 10^{-10} \text{ Torr}$ $F_{\text{CO}}^{\text{iso}}=1.0 \times 10^{11} \text{ moléc.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$	$\Delta P=p_{\text{NO}}^{\text{iso}}=1.9 \times 10^{-10} \text{ Torr}$ $F_{\text{NO}}^{\text{iso}}=7.0 \times 10^{10} \text{ moléc.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$
Rapport entre le flux dû au jet et le flux dû à la pression isotrope	$F_{\text{CO}}^{\text{jet}}/F_{\text{CO}}^{\text{iso}}=200$	$F_{\text{NO}}^{\text{jet}}/F_{\text{NO}}^{\text{iso}}=270$

tableau 1.1 : Valeurs typiques des pressions et flux caractérisant le fonctionnement de la source de jet moléculaire lors des expériences de réactivité. p_x désigne la pression partielle du gaz x. $1 \text{ Torr}=133 \text{ Pa}$. Le flux F et la pression P sont reliés par : $F=P/\sqrt{(2\pi mk_B T_g)}$ où m est la masse moléculaire, k_B la constante de Boltzmann et T_g la température du gaz.

Enfin la source est étuvable, ce qui, associé à l'utilisation de gaz de pureté assez élevée (N45 pour le CO, N30 pour le NO), garantit une bonne qualité des jets.

Nous avons étalonné le jet à l'aide d'une jauge de pression à capillaire, montée en face de la source sur une bride de la chambre de réaction.³ Dans le tableau 1.1, nous donnons quelques valeurs caractéristiques des différents flux et pressions, mesurés dans les conditions standard d'utilisation de la source, pour le CO et le NO. Il est important de remarquer (ligne du bas) que le flux de molécules arrivant sur la surface de l'échantillon dû à la pression isotrope est négligeable devant le flux dû au jet.

1.2 Protocole expérimental

Le déroulement typique d'une expérience sur un échantillon de Pd/MgO donné est le suivant :

- 1) Introduction d'un monocristal de MgO (a) non clivé ou (b) préalablement clivé à l'air (face de clivage (100)) dans la chambre de préparation, et mise sous ultravide (1×10^{-9} Torr) de la chambre.
- 2) Dégazage (a) à 400°C de l'échantillon non clivé ou (b) à 700°C de l'échantillon pré-clivé à l'air.
- 3) Cas (a) uniquement : clivage *in situ* de l'échantillon.
- 4) Transfert du cristal de MgO dans le porte-objet de la chambre de réaction (où règne une pression de 1×10^{-10} Torr) par canne de transfert magnétique.
- 5) Contrôle de la propreté de la surface de MgO(100) par Spectroscopie d'Electrons Auger (SEA).
- 6) Chauffage du substrat à la température souhaitée pour la croissance, et dépôt de palladium pendant la durée voulue.
- 7) Contrôle de la propreté de la surface de Pd/MgO(100) par SEA.
- 8) Orientation de l'échantillon face au spectromètre de masse pour les mesures de réactivité, et vérification par laser de l'alignement du jet moléculaire et de l'échantillon.
- 9) Mesures de réactivité. Les paramètres sur lesquels nous pouvons agir sont : (i) la température de la surface, (ii) la pression partielle du gaz introduit par la vanne à fuite (dans le cas des expériences de réaction bimoléculaire). Ces paramètres étant fixés, une impulsion unique (ou plusieurs impulsions successives) du jet moléculaire est (sont) envoyée(s) sur l'échantillon, et l'on détecte simultanément les molécules (ré)émises par la surface par spectrométrie de masse.
- 10) Transfert de l'échantillon dans la chambre de préparation et remise à l'air.

³ Le flux de molécules F entrant, par le biais du tube capillaire de conductance κ , dans la jauge à stagnation à l'intérieur de laquelle règne la pression P_j , est donné par : $F = \kappa(P_j - P_c) / \sqrt{2\pi m k_B T_g}$ où P_c est la pression dans la chambre de réaction, m la masse des molécules de gaz, k_B la constante de Boltzmann, T_g la température du gaz dans la jauge. κ est déductible du temps caractéristique, mesuré expérimentalement, de mise à l'équilibre de la pression dans la jauge lorsqu'on ouvre ou ferme soudainement le jet.

11) Evaporation de carbone sur la surface de Pd/MgO dans une enceinte d'évaporation sous vide, séparation du MgO et de la peau de carbone amorphe enserrant les agrégats de Pd par attaque chimique ($94\%H_2O+6\%HCl$), et fixation de la peau sur une grille de cuivre (400 *meshes*) pour observation en Microscopie Electronique en Transmission (MET).

12) Caractérisation des agrégats par MET (Jeol 2000 FX, tension d'accélération : 200 kV).

1.3 Acquisition et traitement des signaux de réactivité

1.3.1 La spectrométrie de masse alliée au jet moléculaire pulsé

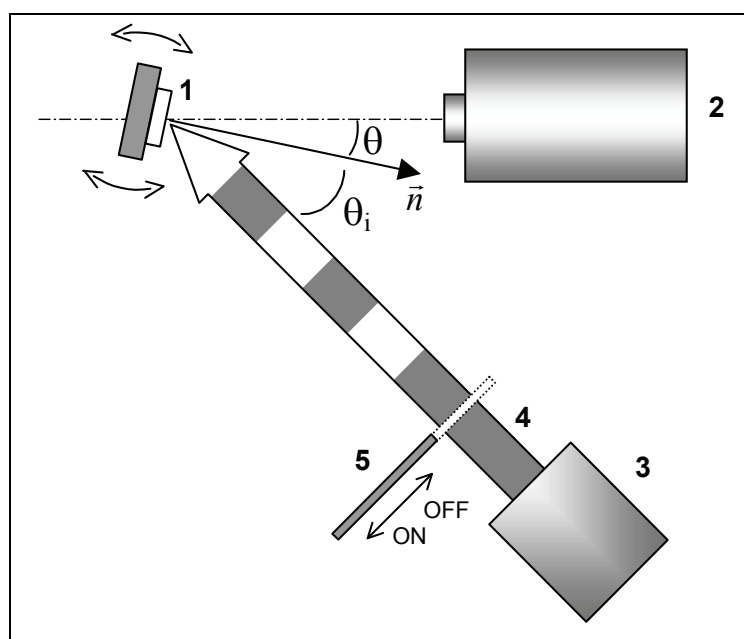


figure 1.2 : Schéma de principe de la technique du jet moléculaire pulsé. (1) Echantillon orientable. (2) Détecteur fixe (spectromètre de masse). (3) Source de gaz fixe. (4) Jet moléculaire. (5) Obturateur. La normale à la surface de l'échantillon est représentée. θ_i est l'angle entre cette normale et la direction du jet (angle d'incidence), θ est l'angle entre la normale et la direction de détection (angle de détection).

La technique, dont le schéma de principe est représenté figure 1.2, consiste à envoyer un jet dirigé de gaz sur la surface étudiée et à détecter simultanément, à l'aide d'un spectromètre de masse, les espèces réémises et/ou émises par la surface. L'un des avantages⁴ de cette technique est d'être isotherme, c'est-à-dire que la température T_s de l'échantillon est maintenue constante durant la mesure. La possibilité d'ouvrir ou fermer le jet dans un délai très bref permet d'accéder à la cinétique des processus transitoires de l'interaction gaz-surface. Dans le cas où le mécanisme est identifié, on peut mesurer les constantes de vitesse

⁴ On fait notamment allusion aux avantages de notre technique par rapport à la technique de désorption thermique programmée (*Temperature-Programmed Desorption*, TPD), qui consiste à adsorber une quantité de gaz donnée à une température donnée, puis à chauffer la surface suivant une rampe de température dépendant linéairement du temps, et détecter simultanément les espèces qui désorbent.

qui y sont associées, et ces dernières peuvent être reliées directement à des grandeurs énergétiques (exemple : la constante de vitesse de désorption du NO donne accès à l'énergie d'adsorption NO/Pd, c.f. paragraphe 2.3.1.3). Une autre avantage de la technique de jet moléculaire pulsé, par rapport à l'utilisation d'une pression isotrope de gaz, est de réduire considérablement l'interaction gaz- parois (on parle de « réaction sans chambre »).

On acquiert les signaux de spectrométrie de masse au moyen d'un micro-ordinateur, qui contrôle également l'obturation du jet moléculaire. L'obturateur, mis en mouvement par un moteur pas à pas, est situé à l'intérieur de la chambre de réaction. Son basculement (position « ouvert » ou « fermé ») est détecté par une fourche optoélectronique et a pour effet de déclencher l'enregistrement des signaux par l'ordinateur. Il est possible d'acquérir simultanément plusieurs masses, cependant la fréquence d'échantillonnage appropriée diminue lorsque le nombre de masses multiplexées augmente. Dans le cas de certaines expériences, cette fréquence devient inadaptée à la cinétique des phénomènes observés. Aussi n'avons-nous pas systématiquement utilisé le multiplexage des masses.

Rappelons que les spectres de masse permettent en théorie d'obtenir les pressions partielles absolues des gaz analysés.⁵ Cependant cette interprétation quantitative des spectres est très complexe, *a fortiori* lorsque plusieurs espèces chimiques sont présentes. Aussi précisons qu'aucune correction de sensibilité relative aux espèces chimiques n'a été effectuée sur les signaux de spectrométrie de masse et sur les valeurs des pressions totales. En effet : (a) pour déterminer les sensibilités il est nécessaire de disposer d'une jauge de pression absolue et de tous les gaz étalons pouvant être produits au cours des réactions, ce qui n'était pas notre cas, (b) l'utilisation de tables de sensibilités est risquée car les valeurs qu'elles contiennent dépendent du spectromètre utilisé et de ses réglages. De plus, pour chaque espèce chimique, seul le pic principal a été pris en compte car : (a) l'intensité des pics secondaires est toujours très inférieure à celle du pic principal (facteur 10 au minimum) dans notre cas, (b) la possible superposition des pics lorsque plusieurs espèces coexistent rend cette analyse très délicate, (c) l'acquisition des pics secondaires nécessiterait un multiplexage des masses plus performant que celui dont nous disposons. En conclusion, les flux *relatifs* des différents gaz sont sujets à une incertitude élevée (~30%). Cependant les variations de flux d'un gaz donné (en fonction du temps, de la température, de la pression, etc.) sont fiables à ~5% près. Les gaz étudiés dans ce travail et le rapport m/e du pic principal correspondant sont donnés dans le tableau suivant:

⁵ Rappelons qu'un spectre de masse est composé de pics. L'abscisse d'un pic coïncide avec un rapport masse sur charge m/e donné (pour simplifier, nous écrirons « masse » par la suite), qui correspond à un ou plusieurs ion(s) (« fragment(s) »), eux-mêmes issu(s) de la décomposition d'une (ou plusieurs) espèce(s) chimique(s) (« parent(s) »). Exemple : Le rapport m/e=14 peut correspondre aux fragments N⁺ (molécules-parent possibles : N₂, NH₃, etc.), CH₂⁺ (CH₄, C₂H₄, etc.), CO⁺⁺ (CO, etc.), etc. L'intensité d'un pic (intensité du courant ionique) croît avec l'abondance des espèces chimiques correspondantes. En raisonnant inversement, une molécule donnée s'ionise, avec une certaine probabilité, en plusieurs fragments, chacun donnant lieu à un pic. Le pic de plus grande intensité (« pic de base » ou « pic principal ») correspond à la molécule une fois ionisée. Exemple : la molécule CO₂ se fragmente notamment en CO₂⁺ (m/e=44, pic principal), CO⁺ (m/e=28), O⁺ (m/e=16), C⁺ (m/e=12), CO₂⁺⁺ (m/e=22). La pression partielle d'un gaz est égale à l'intensité du pic (ou de la somme des pics) correspondant(s) divisée par la sensibilité du spectromètre à ce gaz.

gaz→	N ₂	CO	¹³ CO	NO	O ₂	N ₂ O	CO ₂	¹³ CO ₂
m/e→	28	28	29	30	32	44	44	45

tableau 1.2 : Rapports masse/charge (en unités atomiques) relatifs aux principaux gaz étudiés. Le nombre de masse des atomes correspondant à l'isotope le plus abondant n'est pas précisé.

D'après le tableau 1.2, nous voyons que la réaction $\text{CO} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$ ne pose pas de problèmes de recouvrement de masses. En revanche, la réaction $\text{CO} + \text{NO} \rightarrow \text{CO}_2 + \frac{1}{2}\text{N}_2$ (+ éventuellement N_2O) engendre une confusion entre N_2 et CO et entre N_2O et CO_2 . Aussi avons-nous utilisé, lors de certaines mesures, l'isotope naturel ^{13}CO (enrichi à 99%), qui donne $^{13}\text{CO}_2$ par réaction avec NO . L'ambiguïté est alors levée.

Remarque : analyse des gaz présents dans la chambre de réaction

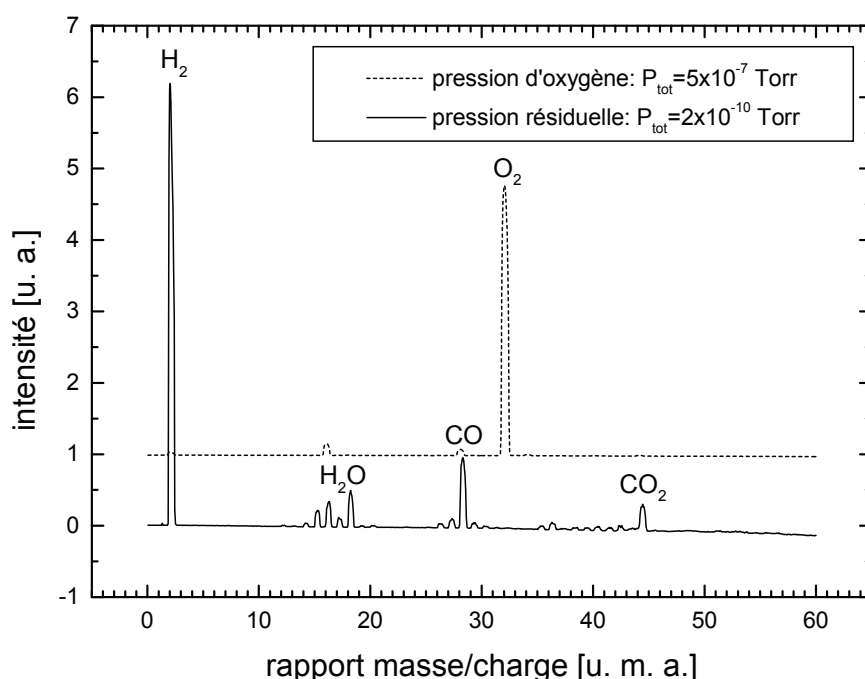


figure 1.3 : Exemples de spectres de masse. En trait plein : analyse des gaz résiduels à la pression $P_{\text{tot}} = 2 \times 10^{-10}$ Torr. En tirets : analyse de la pureté de l'oxygène à la pression $p_{\text{O}_2} = 5 \times 10^{-7}$ Torr = P_{tot} . Les échelles verticales correspondant aux deux spectres diffèrent et sont arbitraires.

Sur la figure 1.3 sont représentés deux spectres de masse. Le spectre du bas correspond à la pression résiduelle dans l'enceinte, et a été acquis avant de réaliser une expérience de dépôt-réactivité. Les impuretés présentes sont essentiellement H_2 , H_2O , CO et CO_2 . Le spectre du haut correspond à l'analyse du contenu de la ligne d'oxygène (qui est introduit par une vanne à fuite lors des expériences de réaction $\text{CO} + \text{O}_2$). Un peu de CO est présent, mais provient de la chambre de réaction et non de la ligne de gaz. Précisons que l'utilisation d'un gaz en pression isotrope (CO ou O_2) est conditionné par l'emploi de la pompe à diffusion au lieu de la pompe ionique. Nous nous sommes en effet heurtés à un problème de production de gaz indésirables (notamment le CO) lors du fonctionnement de la pompe ionique en présence d'oxygène.

Dans les paragraphes 1.3.2 et 1.3.3 suivants, nous montrons comment extraire différentes informations sur les processus de l'interaction gaz-surface à partir des signaux de spectrométrie de masse, lors de l'utilisation d'un jet moléculaire pulsé. Nous avons choisi de séparer ces aspects méthodologiques des résultats proprement dits (chapitres 2, 3 et 4), pour ne pas alourdir la présentation de ces derniers. L'exposé de la méthode d'analyse des signaux nécessite d'introduire certains concepts physiques, qui seront néanmoins repris dans les chapitres consacrés aux résultats.

1.3.2 L'analyse des signaux d'adsorption-désorption

Nous distinguons ici deux cas, selon que le jet de gaz est ouvert puis fermé une seule fois (i.e. le jet est modulé en impulsions suffisamment éloignées dans le temps pour que ces impulsions soient indépendantes entre elles), ou que le jet est modulé en impulsions successives et de même période (modulation périodique). Le terme « modulation » est donc utilisé ici dans son sens restreint, signifiant « hachage du jet de gaz en impulsions successives ».

D'autre part, le raisonnement est ici fait dans l'exemple de la molécule NO, mais reste valable dans le cas général. Toutes les affirmations relatives à l'interaction de NO avec Pd/MgO seront justifiées au chapitre 2.

1.3.2.1 Mesures en impulsion unique

La figure 1.4 représente la réponse, dans la direction perpendiculaire à la surface ($\theta=0$, voir figure 1.2), à une impulsion rectangulaire unique de NO de période $T=200$ secondes. Le spectromètre de masse détecte un signal relié au flux de NO réémis par l'échantillon. L'intensité de ce signal, nous allons le voir, dépend de l'angle de détection θ . La demi-période d'ouverture du jet est choisie suffisamment longue pour atteindre un signal stationnaire ou quasi stationnaire. Lors d'un processus d'adsorption-désorption simple, sans irréversibilité, T doit être environ 10 fois supérieure au temps caractéristique de la cinétique à laquelle on désire accéder pour avoir une bonne précision. En réalité, il existe un processus de dissociation de NO. Toutefois, nous négligeons ce processus dans le formalisme suivant (sauf lorsque c'est précisé). Cette approximation est raisonnable car la probabilité de dissociation *moyenne* (i.e. moyennée sur une impulsion de 100 s) est faible (voir paragraphes 2.3.1.2 et 2.3.3).

Comme nous le verrons au chapitre 2, lors de la période d'ouverture du jet, différents processus sont mis en jeu concernant le NO :

- réflexion spéculaire ou diffuse sur MgO,
- physisorption⁶ sur MgO et éventuellement désorption,

⁶ On distingue deux types extrêmes d'adsorption : l'adsorption physique, ou physisorption, et l'adsorption chimique, ou chimisorption. La physisorption fait intervenir des liaisons de type Van der Waals, auxquelles sont associées des énergies faibles (~ 5 kcal/mol). La chimisorption fait intervenir un transfert ou une mise en commun d'électrons (i.e. une véritable liaison chimique) entre l'adsorbat et la surface, ce qui se traduit par des énergies de liaison plus fortes (~ 10 à 150 kcal/mol) (réf. [64] p. 37).

- physisorption et chimisorption sur Pd et éventuellement désorption.

Le temps caractéristique associé au processus de réflexion est de l'ordre de 10^{-13} s, celui associé à la physisorption de l'ordre de 10^{-9} s à température ambiante. Du fait de la brièveté de ces deux processus, la variation du signal observée (cinétique lente) n'est due qu'à la chimisorption. Les processus de réflexion et de physisorption nous apparaissent donc comme instantanés. En particulier, ces processus rapides donnent lieu sur le signal à un front raide de montée à $t=0$ et à un front raide de descente à $t=T/2$. Lors de la demi-période de fermeture du jet, seule la désorption de NO est mise en jeu, la seule cinétique mesurable correspondant à la désorption depuis le Pd.

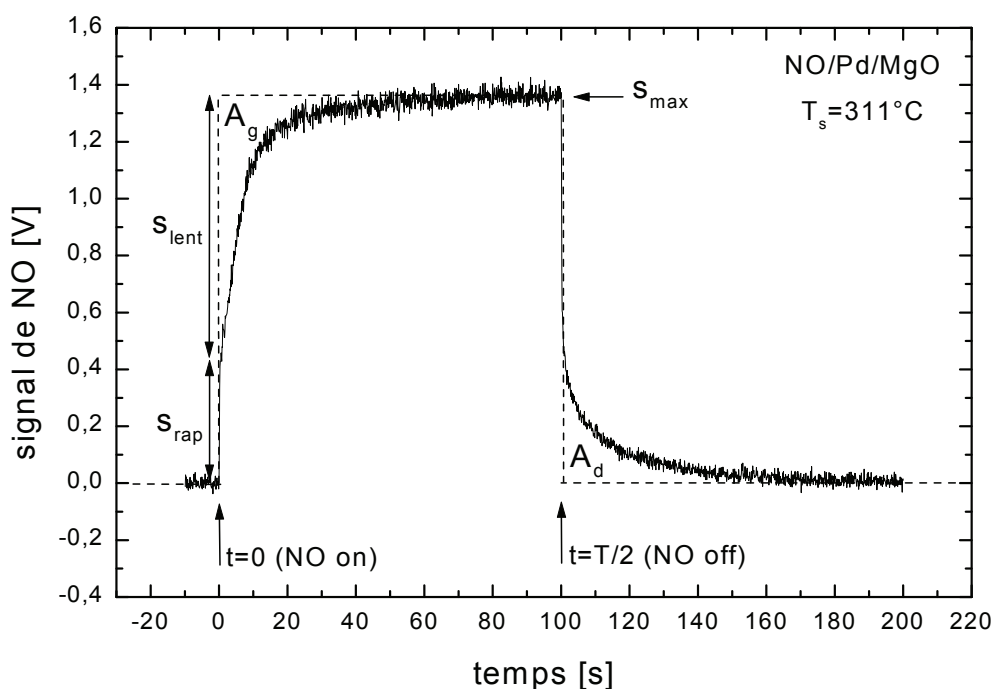


figure 1.4 : Exemple de signal d'adsorption-désorption transitoire de NO ($m/e=30$). Les instants d'ouverture et de fermeture du jet de NO sont indiqués par des flèches. La fréquence d'échantillonnage est de 10 Hz. L'angle de détection est $\theta=0^\circ$. Les paramètres remarquables s_{rap} , s_{lent} , s_{max} , A_g et A_d sont indiqués (voir texte).

Expression du signal détecté

Nous allons exprimer le signal détecté pour $0 < t < T/2$ en fonction de flux pertinents, toujours rapportés à l'unité de surface de l'échantillon. Il est important ici de signaler que la géométrie du système est telle que le détecteur « voit » l'intégralité de la surface exposée au jet (ou « spot »), comme indiqué sur la figure 1.5. On peut négliger la diffusion des molécules hors de ce spot, car le libre parcours moyen de NO sur MgO est de l'ordre de grandeur du nanomètre aux températures considérées (voir paragraphe 2.3.2). D'autre part on considère que la probabilité d'adsorption NO/Pd par impact direct est de 1 (i.e. la réflexion, spéculaire ou diffuse, est négligeable ; c.f. chap. 2).

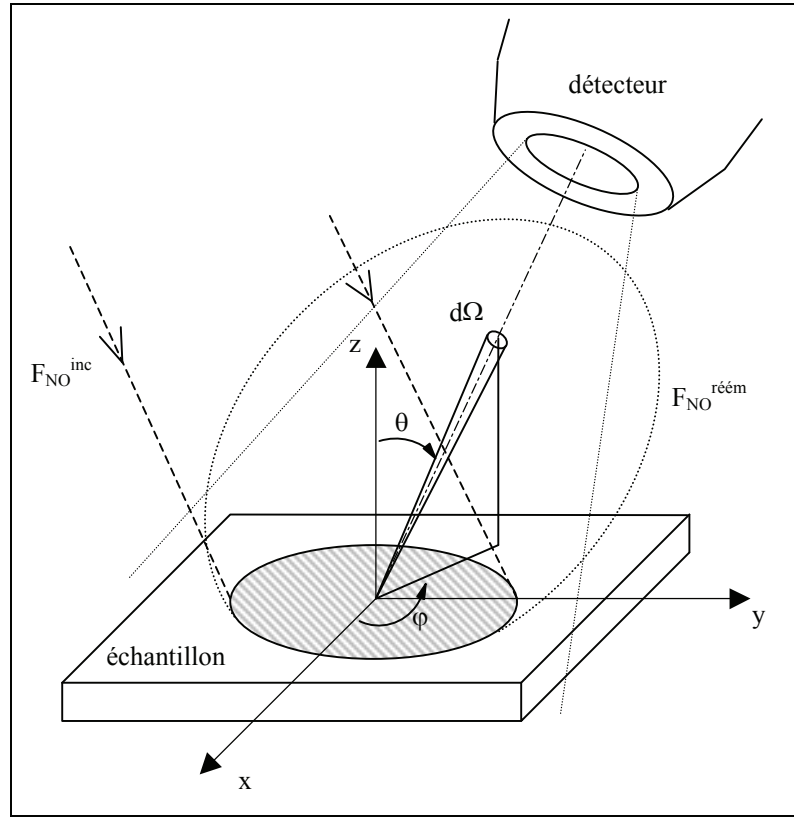


figure 1.5 : Représentation schématique du flux de NO réémis (surface équi-flux en pointillés). On a également représenté le faisceau incident (en tirets) et son « spot » (aire hachurée) sur la surface. $d\Omega$ est l'élément d'angle solide dans la direction (θ, φ) .

Le flux de NO réémis par la surface de Pd/MgO à l'instant t peut s'écrire :

$$F_{NO}^{réém}(t) = \iint_{2\pi} \Phi_{NO}(\theta, \varphi, t) d\Omega = \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi/2} \Phi_{NO}(\theta, \varphi, t) \sin \theta d\theta d\varphi \quad (1.1)$$

où $\Phi_{NO}(\theta, \varphi, t)d\Omega$ est le flux de NO à l'instant t dans l'angle solide $d\Omega$, dans la direction donnée par l'angle polaire θ et l'angle azimutal φ . Le signal de NO correspondant, détecté par le spectromètre de masse dont l'angle solide de détection est égal à $\Omega_{dét}$, est :

$$s_{NO}^{dét}(\theta, \varphi, t) = \Lambda_{NO} \iint_{\Omega_{dét}} \Phi_{NO}(\theta', \varphi', t) d\Omega \quad (1.2)$$

où Λ_{NO} est une constante d'appareil.⁷ A condition d'admettre qu'une molécule de NO adsorbée sur le Pd ne peut diffuser vers le MgO (c.f. chap. 2), le flux $\Phi_{NO}(\theta, \varphi, t)d\Omega$ peut se décomposer en un flux provenant des agrégats de Pd (par désorption depuis un état physisorbé

⁷ Cette constante (gain) contient en outre la sensibilité σ_{NO} du spectromètre à la molécule NO et tient compte du fait que le spectromètre de masse mesure des densités de molécules et non des flux.

ou chimisorbé) et un flux provenant du support MgO (par réflexion ou désorption depuis un état physisorbé), ce qui donne⁸ :

$$F_{NO}^{réém}(t) = \int_0^{2\pi} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \Phi_{NO/MgO}(\theta, \varphi, t) \sin \theta d\theta d\varphi + \int_0^{2\pi} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \Phi_{NO/Pd}(\theta, \varphi, t) \sin \theta d\theta d\varphi \quad (1.3)$$

$$\equiv F_{NO/MgO}^{réém} + F_{NO/Pd}^{réém}$$

et :

$$s_{NO}^{dét}(\theta, \varphi, t) = \Lambda_{NO} \iint_{\Omega_{dét}} \Phi_{NO/MgO}(\theta', \varphi', t) d\Omega + \Lambda_{NO} \iint_{\Omega_{dét}} \Phi_{NO/Pd}(\theta', \varphi', t) d\Omega \quad (1.4)$$

$$\equiv s_{NO/MgO}^{dét} + s_{NO/Pd}^{dét}$$

A notre échelle de temps ($\tau > \tau_{obt} \approx 20$ ms \approx délai d'obturation du jet), le flux provenant du support est constant. D'où :

$$s_{NO/MgO}^{dét}(\theta, \varphi) = \Lambda_{NO} \iint_{\Omega_{dét}} \Phi_{NO/MgO}(\theta', \varphi') d\Omega \quad (1.5)$$

Nous verrons que $\Phi_{NO/MgO}(\theta, \varphi)$ est une fonction lobulaire assez complexe, ce qui rend délicate l'explicitation analytique de $s_{NO/MgO}^{dét}$. D'autre part, on peut remarquer qu'à $t=0^+$, seul le flux issu du MgO est non nul, car le temps caractéristique d'interaction NO/Pd est initialement supérieur à τ_{obt} :

$$s_{NO}^{dét}(t=0^+) \equiv s_{rap} = s_{NO/MgO}^{dét} \quad (1.6)$$

Le flux de désorption des molécules thermalisées sur le palladium est indépendant de la direction du jet incident ; il ne dépend donc pas de l'angle φ , et suit une loi de Knudsen (« loi de Lambert » en optique), en $\cos(\theta)$ [65]:

$$\Phi_{NO/Pd}(\theta, t) = \Phi_{NO/Pd}^*(t) \cos \theta \quad (1.7)$$

où Φ^* est un préfacteur dépendant uniquement du temps. D'où :

$$F_{NO/Pd}^{réém}(t) = \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\frac{\pi}{2}} \Phi_{NO/Pd}^*(t) \cos \theta \sin \theta d\theta = \pi \Phi_{NO/Pd}^*(t) \quad (1.8)$$

ce qui correspond, pour le signal détecté, à :

$$s_{NO/Pd}^{dét}(\theta, t) = \Lambda_{NO} \iint_{\Omega_{dét}} \Phi_{NO/Pd}^*(t) \cos \theta' d\Omega \quad (1.9)$$

En définissant $\Delta\theta$ et $\Delta\varphi$ tels que seules les molécules émises dans les intervalles $-\Delta\theta < \theta < \Delta\theta$ et $-\Delta\varphi < \varphi < \Delta\varphi$ soient détectées, on montre facilement que :

⁸ Le symbole \equiv signifie « égal par définition ». La notation « $x=a^+$ », qui est utilisée plus bas et signifie « $x=a$ par valeurs positives », est utile du fait des discontinuités du signal. Autres conventions : \approx signifie « environ égal à », \sim signifie « de l'ordre de grandeur de », \propto signifie « proportionnel à ».

$$s_{\text{NO/Pd}}^{\text{dét}}(\theta, t) = \Lambda_{\text{NO}} \Omega_{\text{dét}} \cos(\Delta\theta) \Phi_{\text{NO/Pd}}^*(t) \cos \theta$$

$$= \frac{\Lambda_{\text{NO}} \Omega_{\text{dét}} \cos(\Delta\theta)}{\pi} F_{\text{NO/Pd}}^{\text{réém}}(t) \cos \theta \quad (1.10)$$

Tel que défini, $\Delta\theta$ est le demi-angle au sommet du cône dont la base est l'ouverture du détecteur et le sommet l'origine des coordonnées. Posons :

$$B_{\text{NO}} \equiv \frac{\Lambda_{\text{NO}} \Omega_{\text{dét}} \cos(\Delta\theta)}{\pi} \quad (1.11)$$

le signal détecté s'écrit finalement :

$$s_{\text{NO}}^{\text{dét}}(\theta, \varphi, 0 < t < \frac{T}{2}) = B_{\text{NO}} F_{\text{NO/Pd}}^{\text{réém}}(t) \cos \theta + s_{\text{rap}}(\theta, \varphi) \quad (1.12)$$

Après fermeture du jet ($T/2 < t < T$), seule la désorption depuis un état chimisorbé NO/Pd a lieu ($F_{\text{NO/MgO}}^{\text{réém}} = 0$ donc $F_{\text{NO/Pd}}^{\text{réém}} = F_{\text{NO}}^{\text{réém}}$), l'équation précédente devient simplement :

$$s_{\text{NO}}^{\text{dét}}(\theta, \frac{T}{2} < t < T) = B_{\text{NO}} F_{\text{NO}}^{\text{réém}}(t) \cos \theta \quad (1.13)$$

Probabilité globale d'adsorption NO/Pd

A l'équilibre⁹ ($t=T/2^-$), en négligeant la dissociation de NO, le flux de désorption depuis le Pd est égal au flux d'adsorption sur le Pd, $F_{\text{NO/Pd}}^{\text{ads}}$ (physisorption et chimisorption) :

$$F_{\text{NO/Pd}}^{\text{réém}}(\frac{T}{2}^-) = F_{\text{NO/Pd}}^{\text{ads}} \equiv \alpha_g F_{\text{NO}}^{\text{inc}} \quad (1.14)$$

où $F_{\text{NO}}^{\text{inc}}$ (noté par commodité $F_{\text{NO}}^{\text{jet}}$ au paragraphe 1.1) est le flux de NO incident. La dernière égalité définit α_g comme la probabilité globale d'adsorption de NO sur Pd. Le terme « globale » signifie que cette probabilité d'adsorption sur Pd est rapportée à l'ensemble de l'échantillon. C'est la probabilité qu'a une molécule de NO arrivant sur l'échantillon de Pd/MgO de s'adsorber sur le Pd. Nous verrons par la suite que l'adsorption de NO sur un agrégat peut se faire suivant plusieurs processus (non uniquement par adsorption directe depuis la phase gazeuse, mais aussi *via* le support). De même que le flux d'adsorption sur Pd, α_g ne dépend pas du temps (dans la mesure où les temps considérés sont très supérieurs au temps caractéristique associé à l'interaction NO/MgO). En effet, on admet que toute molécule NO arrivant sur un agrégat de Pd s'y adsorbe (au moins par physisorption), quel que soit le recouvrement en adsorbats (voir page 70). Le signal détecté (équation (1.12)) évalué à $t=T/2^-$ donne donc :

$$s_{\text{NO}}^{\text{dét}}(\theta, \varphi, \frac{T}{2}^-) \equiv s_{\text{max}}(\theta, \varphi) = B_{\text{NO}} \alpha_g F_{\text{NO}}^{\text{inc}} \cos \theta + s_{\text{rap}}(\theta, \varphi) \quad (1.15)$$

⁹ Ce que nous appelons ici « équilibre » désigne l'état stationnaire qui serait théoriquement atteint pour un temps d'ouverture du jet infiniment long.

La constante B_{NO} s'obtient en envoyant le jet de NO sur une plaque chimiquement inerte en acier inoxydable¹⁰, de laquelle tout le NO est réémis « en cosinus », selon un flux indépendant du temps et égal au flux incident. D'où :

$$s_{NO/inox}^{det}(\theta) \equiv s_{inox} = B_{NO} F_{NO}^{inc} \cos \theta \quad (1.16)$$

soit :

$$B_{NO} = \frac{s_{inox}(\theta)}{F_{NO}^{inc} \cos \theta} \quad (1.17)$$

De plus on obtient, d'après (1.15) et (1.16) :

$$\alpha_g = \frac{s_{max} - s_{rap}}{s_{inox}} \equiv \frac{s_{lent}}{s_{inox}} \quad (1.18)$$

Lors des expériences de réactivité sur *MgO clivé à l'air*, la fraction de NO réémise selon un lobe spéculaire étant faible (voir figure 2.4 et figure 2.11 au chapitre suivant), on a, à mieux que 10% près :

$$s_{max}(\theta = 0) \approx s_{inox}(\theta = 0) \quad (1.19)$$

d'où :

$$\alpha_g \approx \frac{s_{lent}(\theta = 0)}{s_{max}(\theta = 0)} \quad (1.20)$$

et :

$$B_{NO} \approx \frac{s_{max}(\theta = 0)}{F_{NO}^{inc}} \quad (1.21)$$

Ces approximations seront utiles pour évaluer les quantités adsorbées, les probabilités d'adsorption et les flux de désorption à partir des expériences réalisées à $\theta=0$, lors desquelles on n'a pas mesuré de distribution angulaire sur surface inerte.

Grandeurs intégrées

Nous allons nous placer dans le cas où $\theta=0$, i.e. la configuration que nous avons adoptée le plus couramment. En effet, excepté lors des mesures de distributions angulaires des flux, l'échantillon est placé face au détecteur. Dans ce cas $B_{NO}\cos(\theta)$ est remplacé par B_{NO} . Il faut garder à l'esprit que les signaux dépendent de θ et que, pour revenir au cas général où la détection se fait selon l'angle θ , il suffit de remplacer B_{NO} par $B_{NO}\cos(\theta)$.

Remarquons d'abord qu'à $t < T/2$, en soustrayant membre à membre (1.12) à (1.15), on obtient :

¹⁰ L'inertie chimique de la plaque provient du fait qu'elle a été totalement passivée par la contamination résultant des remises à l'air de l'enceinte qui ont précédé nos propres expériences.

$$s_{\max} - s_{\text{NO}}^{\text{dét}}(t) = B_{\text{NO}} (F_{\text{NO/Pd}}^{\text{ads}} - F_{\text{NO/Pd}}^{\text{réém}}(t)) \equiv B_{\text{NO}} F_{\text{NO/Pd}}^{\text{net ads}} \quad (1.22)$$

La différence entre le maximum du signal et le signal lui-même est proportionnelle au flux net d'adsorption sur le Pd, $F_{\text{NO/Pd}}^{\text{ads}}$. Cependant on ne peut distinguer la chimisorption de la physisorption. Il n'y a qu'à $t=0^+$ (ou à faible recouvrement NO/Pd) que cette différence donne le flux net instantané de *chimisorption* sur Pd, et que α_g est la probabilité globale de *chimisorption* sur Pd. Soit $N_{\text{NO}}^{\text{on}}(t)$ le nombre de molécules ayant été adsorbées (sans désorption) sur le Pd entre l'instant initial et l'instant t , pour $0 < t < T/2$. Etant donné que le processus de physisorption NO/Pd conduit, dans un délai très court devant la durée d'acquisition, à une chimisorption ou à une désorption, la grandeur intégrale $N_{\text{NO}}^{\text{on}}$ est en fait le nombre de molécules ayant été *chimisorbées* sur l'échantillon (i.e. sur le Pd) entre 0 et t . L'évolution de $N_{\text{NO}}^{\text{on}}$ est le résultat de la concurrence entre l'adsorption et la désorption :

$$\frac{dN_{\text{NO}}^{\text{on}}}{dt}(t) = F_{\text{NO/Pd}}^{\text{net ads}}(t) \quad \text{pour } 0 < t < T/2 \quad (1.23)$$

Définissons $N_{\text{NO}}^{\text{off}}(t)$ comme le nombre de molécules NO restant à désorber à l'instant t , pour $T/2 < t < T$. On a :

$$\frac{dN_{\text{NO}}^{\text{off}}}{dt}(t) = -F_{\text{NO}}^{\text{réém}}(t) \quad \text{pour } T/2 < t < T \quad (1.24)$$

Attention : $N_{\text{NO}}^{\text{on}}(t)$ et $N_{\text{NO}}^{\text{off}}(t)$ ne sont *a priori* pas identiques au nombre $N_{\text{NO}}(t)$ de molécules présentes à l'instant t sur le Pd. En effet, nous verrons par la suite que l'adsorption de NO conduit pour une part importante à sa dissociation en atomes d'azote et d'oxygène adsorbés (en revanche nous considérons comme négligeable le processus inverse de recombinaison $N_{\text{ad}} + O_{\text{ad}} \rightarrow \text{NO}$). Donc une partie des molécules qui se sont adsorbées entre l'instant 0 et l'instant t n'est plus présente sur la surface à l'instant t , ce qui implique que :

$$N_{\text{NO}}^{\text{on}}(t) \geq N_{\text{NO}}(t) \quad (1.25)$$

Si de plus nous négligeons la dissociation de NO lors de la demi-période de fermeture du jet, on a cependant :

$$\boxed{N_{\text{NO}}^{\text{off}}(t) \approx N_{\text{NO}}(t)} \quad (1.26)$$

Des équations (1.22) et (1.23) d'une part et (1.13) et (1.24) d'autre part, on déduit les grandeurs intégrées :

$$N_{\text{NO}}^{\text{on}}(t) = \int_0^t F_{\text{NO/Pd}}^{\text{net ads}}(t') dt' = \frac{1}{B_{\text{NO}}} \int_0^t (s_{\max} - s_{\text{NO}}^{\text{dét}}(t')) dt' \quad \text{pour } 0 < t < T/2 \quad (1.27)$$

$$N_{\text{NO}}^{\text{off}}(t) = \int_t^T F_{\text{NO}}^{\text{réém}}(t') dt' = \frac{1}{B_{\text{NO}}} \int_t^T s_{\text{NO}}^{\text{dét}}(t') dt' \quad \text{pour } T/2 < t < T \quad (1.28)$$

D'où :

$$\boxed{N_{\text{NO}}^{\text{on}} \left(\frac{T^-}{2} \right) \equiv N_{\text{NO}}^{\text{on éq}} = \frac{A_g}{B_{\text{NO}}}} \quad (1.29)$$

$$N_{\text{NO}}^{\text{off}} \left(\frac{T^+}{2} \right) \equiv N_{\text{NO}}^{\text{off éq}} = \frac{A_d}{B_{\text{NO}}} \quad (1.30)$$

Les deux dernières équations permettent donc de calculer, à partir de l'« aire gauche » A_g (resp. de l'« aire droite » A_d) des signaux du type de celui représenté figure 1.4, la quantité $N_{\text{NO}}^{\text{on éq}}$ (resp. $N_{\text{NO}}^{\text{off éq}}$) de molécules de NO qui ont été adsorbées au cours de l'impulsion (resp. désorbées après la fin de l'impulsion). L'exposant « éq » indique que ces grandeurs sont obtenues à l'équilibre d'adsorption-désorption. D'après (1.26), le nombre $N_{\text{NO}}^{\text{éq}}$ de molécules NO présentes sur le Pd à l'équilibre est donc :

$$\boxed{N_{\text{NO}}^{\text{éq}} \approx \frac{A_d}{B_{\text{NO}}}} \quad (1.31)$$

Pour comparer les expériences entre elles, il est plus intéressant de travailler avec des recouvrements en molécules qu'avec des nombres totaux de molécules. Le recouvrement en molécules x est défini par :

$$\theta_x \equiv \frac{N_x}{N_{\text{Pd}}^{\text{exp}}} \quad (1.32)$$

où N_x est le nombre de molécules adsorbées à la surface du Pd et $N_{\text{Pd}}^{\text{exp}}$ le nombre d'atomes de Pd exposés (i.e. en surface). Rappelons que ces grandeurs sont exprimées par unité de surface de l'échantillon. De façon générale (cela restera valable pour la désorption des produits de réaction), définissons les grandeurs suivantes : A_x , portion d'aire du signal de désorption des molécules x, correspondant à un nombre N_x de molécules adsorbées (et détectées lors de leur désorption) ; B_x , constante d'appareil pour l'espèce x (analogue à B_{NO}) ; $A_{\text{Pd}}^{\text{exp}}$, aire de la surface exposée de Pd par unité d'aire de l'échantillon ; $n_{\text{Pd}}^{\text{exp}}$, nombre moyen d'atomes de Pd par unité de surface de Pd exposée. On a, d'après les équations (1.31), (1.32) et (1.21), en prenant $B_x = B_{\text{NO}}$:

$$\theta_x = \frac{A_x}{B_x A_{\text{Pd}}^{\text{exp}} n_{\text{Pd}}^{\text{exp}}} \approx \frac{F_{\text{NO}}^{\text{inc}} A_x}{s_{\text{max}} A_{\text{Pd}}^{\text{exp}} n_{\text{Pd}}^{\text{exp}}} \quad (1.33)$$

Nous prendrons : $n_{\text{Pd}}^{\text{exp}} = 1.43 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$, qui est la moyenne de la densité surfacique du Pd(111) ($1.53 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$) et de celle du Pd(100) ($1.33 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$). Nous définissons donc la monocouche par :

$$n_{\text{Pd}}^{\text{exp}} = 1.43 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2} \equiv 1 \text{ MC} \quad (1.34)$$

Sachant que la valeur du flux de NO incident est : $F_{\text{NO}}^{\text{inc}} = 1.94 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$, on a donc :

$$F_{\text{NO}}^{\text{inc}} = 1.36 \times 10^{-2} \text{ MC} \cdot \text{s}^{-1} \quad (1.35)$$

L'équation (1.33) est l'expression pratique permettant le calcul des recouvrements.

Distributions angulaires

Dans l'expérience correspondant à la figure 1.4, comme dans la quasi-totalité des expériences réalisées, l'échantillon est orienté face au spectromètre de masse afin de privilégier la composante du signal due à la désorption depuis les agrégats (cinétique lente, désorption en cosinus) par rapport à la composante due à l'interaction NO/MgO (cinétique rapide, réflexion selon un lobe spéculaire). En effet, l'angle θ entre la normale à la surface de l'échantillon et la direction de détection étant dans ce cas égal à 0° , l'équation (1.12) montre que $S_{\text{NO/Pd}}^{\text{dét}}$ est alors maximal ($\cos(\theta)=1$).

Cependant, pour visualiser la distribution spatiale du flux réémis, les mesures angulaires sont nécessaires. Lors de ces mesures, on fait pivoter l'échantillon (et non le détecteur, qui est fixe) autour d'un axe perpendiculaire au plan d'incidence du jet, comme on peut le voir sur la figure 1.2. Il faut être conscient que l'angle d'incidence θ_i varie lorsque l'angle de détection θ varie, puisque les deux angles sont liés par : $\theta_i + \theta = 45^\circ$. Du fait de la géométrie de l'appareillage, on se limite de plus aux angles d'incidence tels que $-45^\circ \leq \theta_i \leq 45^\circ$, i.e. aux angles de détection tels que $0 \leq \theta \leq 90^\circ$. Pour chaque angle de détection, on soumet l'échantillon (MgO nu ou Pd/MgO) à une impulsion unique de NO et on détecte simultanément le signal de NO en fonction du temps, de la même manière qu'à la figure 1.4. L'obtention de telles distributions angulaires permettra notamment, au chapitre suivant, de séparer la contribution des molécules désorbées ou réfléchies de manière diffuse, qui sont réémises selon une distribution en cosinus, de celles qui sont réfléchies dans une direction spéculaire ($\theta = \theta_i$).

1.3.2.2 Mesures en modulation périodique

Les mesures en impulsion unique décrites ci-dessus ont l'avantage d'être simples à réaliser et de contenir un grand nombre d'informations. Cependant ce dernier point s'avère être un inconvénient lorsque les processus à la surface sont multiples et non indépendants ; les signaux sont alors extrêmement difficiles à analyser, en particulier d'un point de vue énergétique (extraction d'énergies d'activation liées aux phénomènes mis en jeu). De plus les signaux acquis lors d'une impulsion unique sont fortement dépendants des conditions initiales. Dans l'exemple de NO/Pd, le signal de NO réémis par la surface diffère selon qu'on expose au NO une surface de Pd « fraîche », une surface de Pd pré-exposée au NO puis non exposée pendant plusieurs minutes, ou une surface de Pd qui vient d'être exposée au NO. C'est pourquoi il est intéressant de moduler périodiquement le flux de gaz incident en ajustant les deux paramètres suivants : (a) La période de modulation T , qui doit être adaptée à la cinétique étudiée. Cette période dépend donc fortement de la température de la surface. En pratique, dans le cas d'un signal exponentiel, le rapport $T/\tau \approx 10(\pm 5)$ donne de bons résultats. Si $T/\tau < \approx 5\tau$, il y a démodulation. Si $T/\tau \gg 10$, on est ramené au cas des impulsions uniques (i.e. indépendantes). (b) Le nombre de périodes N doit être suffisant pour que le signal devienne stationnaire. En pratique, dès que $N=5$, le signal d'adsorption-désorption devient insensible aux conditions initiales.

La modulation rapide du signal a pour effet de rendre les impulsions dépendantes les unes des autres. En effet, si à la fin d'une impulsion n (fin de la demi-période de fermeture du jet), le recouvrement θ en adsorbats n'est pas revenu à zéro, alors la $(n+1)$ ième impulsion débute à cette valeur θ du recouvrement. Au bout d'un nombre suffisant d'impulsions, le signal se stabilise : il devient stationnaire. Le recouvrement θ en espèce adsorbées varie alors toujours de la même façon au cours d'une période :

$$\theta(t) = \theta^{\text{moy}} \pm \Delta\theta(t) \quad (1.36)$$

La modulation permet ainsi de travailler autour d'un recouvrement moyen θ^{moy} . Cela a pour effet d'éliminer un certain nombre de processus qui interviennent lors d'une impulsion unique, et donc de faciliter l'analyse du (des) processus restant(s).

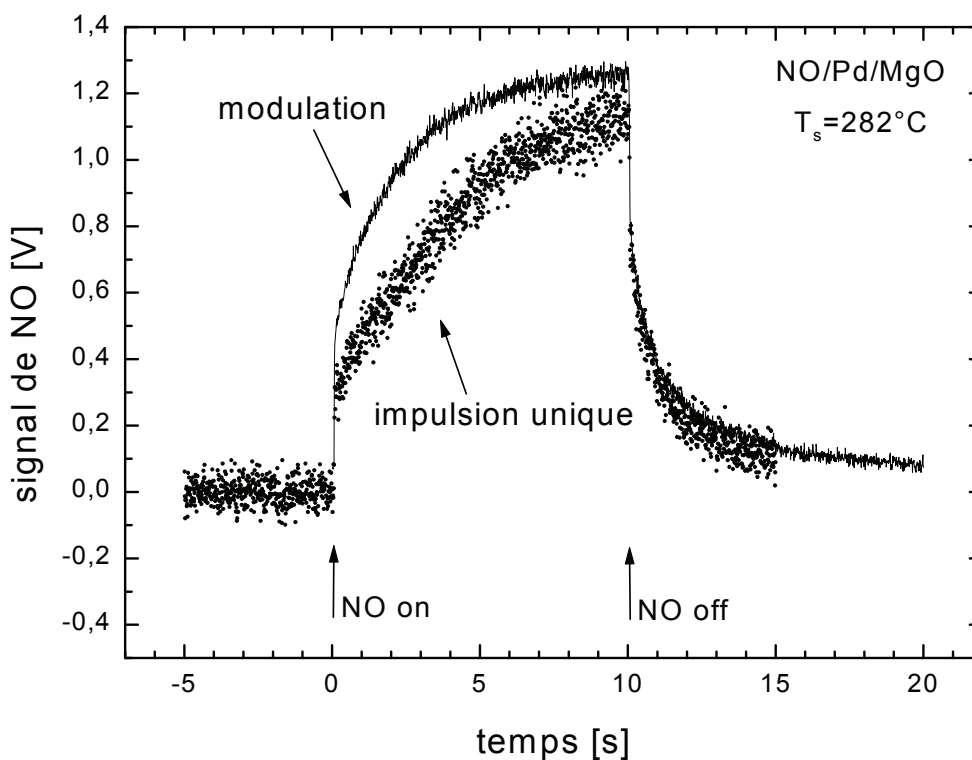


figure 1.6 : Comparaison entre un signal d'adsorption-désorption de NO en impulsion unique (en pointillés) et un signal en modulation périodique (en trait plein, réalisé à partir de 10 périodes successives moyennées). Afin de pouvoir soustraire le fond dû à la pression isotrope dans l'enceinte, l'acquisition débute toujours avant l'ouverture du jet (ici : $T/4$ secondes avant). Dans le cas des signaux en modulation, on ramène ce quart de période initial après le quart de période final : on constate ici que le signal est parfaitement raccordé, ce qui signifie qu'on a atteint un régime stationnaire. On a soustrait du signal en modulation la même composante de fond (constante) que pour le signal en impulsion unique.

La figure 1.6 est une illustration des affirmations qui précèdent. Dans cette expérience, on expose l'échantillon de Pd/MgO à une impulsion de NO. Ensuite, après un délai supérieur à 1 minute, on expose l'échantillon à une succession de 10 impulsions de NO (modulation périodique). La différence entre le signal d'adsorption-désorption en modulation (intensité s_m)

et le signal en impulsion unique (intensité s_u) est manifeste. Elle est surtout visible lors de la demi-période d'ouverture du jet : on a $s_u < s_m$ pendant toute la demi-période. Nous verrons que cette inégalité s'explique par le fait que dans le cas de l'impulsion unique, le recouvrement initial en NO adsorbé est nul : au processus d'adsorption moléculaire se superpose un processus de dissociation, qui n'est pas présent dans le cas du signal en modulation (dans ce dernier cas, le recouvrement en début de période est non nul). Ce signal en modulation n'est donc dû qu'au processus d'adsorption-désorption moléculaire, ce qui nous permet de mesurer l'énergie d'activation associée au processus de désorption.

Nous avons donc utilisé la modulation du jet de NO lors de la mesure de l'énergie de désorption du NO depuis le Pd (paragraphe 2.3.1.3). La modulation est assurée par l'obturateur situé à l'intérieur de la chambre de réaction. La fréquence de modulation varie entre 0.05 Hz ($T=20$ s) à $T_s=260^\circ\text{C}$ et 2.5 Hz ($T=0.4$ s) à $T_s=360^\circ\text{C}$. A une fréquence plus élevée (i.e. à température plus élevée et recouvrement en adsorbats plus faible), l'obturateur devient inutilisable. Il aurait alors été envisageable de moduler le jet grâce au disque à deux fentes situé dans le deuxième étage de la source de gaz. Cependant ce modulateur est peu stable dans le domaine de fréquences adapté à la cinétique étudiée. Nous nous sommes donc limités à une modulation basse fréquence, et donc à un régime de températures correspondant à des recouvrements intermédiaires ($0.02 \leq \theta_{\text{NO}} \leq 0.07$). De plus, pour chaque mesure, le nombre de périodes était de 10. Afin d'améliorer le rapport signal/bruit (considérablement affaibli lors de l'emploi de grandes fréquences d'échantillonnage), lors de la mesure, chaque signal acquis durant une période est informatiquement moyenné avec le signal de la période précédente.

Revenons à la figure 1.6. Le signal réalisé en modulant le jet est exponentiel. Nous allons montrer qu'un tel comportement est dû à un processus d'adsorption-désorption simple (i.e. il n'existe qu'un seul type de site d'adsorption), et qu'il est possible d'obtenir l'énergie d'activation de la désorption. Pour un tel processus, on a, d'après les équations (1.23), (1.22) et (1.14):

$$\frac{dN_{\text{NO}}}{dt}(t) = \alpha_g F_{\text{NO}}^{\text{inc}} - F_{\text{NO/Pd}}^{\text{réém}}(t) \quad (1.37)$$

avec, à faible recouvrement :

$$F_{\text{NO/Pd}}^{\text{réém}}(t) = \frac{N_{\text{NO}}(t)}{\tau} \quad (1.38)$$

où τ est le temps de séjour des molécules NO adsorbées sur le Pd. Pour écrire l'équation (1.37), on a supposé que : $N_{\text{NO}}^{\text{on}}(t) = N_{\text{NO}}(t)$ (voir la remarque « attention » du paragraphe précédent) car la dissociation de NO est ici négligeable. L'équation (1.38) caractérise un processus de désorption du premier ordre (i.e. flux de désorption proportionnel au nombre de molécules adsorbées). L'équation (1.37) est valable pendant toute la durée de l'impulsion ($0 < t < T$) si l'on convient que : $F_{\text{NO}}^{\text{inc}} = 0$ pour $T/2 < t < T$. La solution de cette équation est :

$$\begin{cases} N_{NO}^{on}(t) = a e^{-\frac{t}{\tau}} + \alpha_g F_{NO}^{inc} \tau \\ N_{NO}^{off}(t) = b e^{-\frac{t}{\tau}} \end{cases} \quad (1.39)$$

où a et b sont des constantes. A présent, nous ne parlons plus que de grandeurs instantanées : les exposants « on » et « off » permettent simplement de repérer les demi-périodes $]0, T/2[$ et $]T/2, T[$, respectivement. Ecrivons les conditions aux limites :

$$\begin{cases} N_{NO}^{on}(0^+) = N_{NO}^{off}(T^-) \equiv N_{NO}^{min} \\ N_{NO}^{on}\left(\frac{T}{2}\right) = N_{NO}^{off}\left(\frac{T}{2}\right) \equiv N_{NO}^{max} \end{cases} \quad (1.40)$$

où N_{NO}^{min} et N_{NO}^{max} sont respectivement le nombre minimum et le nombre maximum de molécules NO adsorbées au cours de l'impulsion. On en déduit les valeurs de a et b :

$$\begin{cases} a = N_{NO}^{min} - \alpha_g F_{NO}^{inc} \tau = (N_{NO}^{max} - \alpha_g F_{NO}^{inc} \tau) e^{\frac{T}{2\tau}} \\ b = N_{NO}^{min} e^{\frac{T}{\tau}} = N_{NO}^{max} e^{\frac{T}{2\tau}} \end{cases} \quad (1.41)$$

La résolution de ce système à deux équations et deux inconnues donne :

$$\begin{cases} N_{NO}^{min} = \frac{e^{\frac{T}{2\tau}} - 1}{e^{\frac{T}{\tau}} - 1} \alpha_g F_{NO}^{inc} \tau \\ N_{NO}^{max} = e^{\frac{T}{2\tau}} N_{NO}^{min} \end{cases} \quad (1.42)$$

On en déduit finalement les solutions complètes de l'équation (1.37) :

$$\begin{cases} N_{NO}^{on}(t) = \alpha_g F_{NO}^{inc} \tau \left(1 - \Phi\left(\frac{T}{\tau}\right) e^{-\frac{t}{\tau}} \right) \\ N_{NO}^{off}(t) = \alpha_g F_{NO}^{inc} \tau \Phi\left(\frac{T}{\tau}\right) e^{-\frac{t - \frac{T}{2}}{\tau}} \end{cases} \quad (1.43)$$

où l'on a défini la fonction:

$$\Phi(x) \equiv \frac{e^x - e^{x/2}}{e^x - 1} \quad (1.44)$$

Si par exemple $T/\tau=5$, $\Phi(T/\tau)=0.924$; si $T/\tau=10$, $\Phi(T/\tau)=0.993 \approx 1$. En fait lorsque $T/\tau \rightarrow \infty$, $\Phi(T/\tau) \rightarrow 1$ car dans ce cas limite l'équilibre est atteint à la fin de chaque demi-période ; cela revient à moduler le jet en impulsions indépendantes (ce que l'on a appelé « impulsion unique » au paragraphe précédent). Notons que dans ce cas limite, les équations (1.42) deviennent :

$$\begin{cases} N_{NO}^{\min}\left(\frac{T}{\tau} \rightarrow \infty\right) = 0 \\ N_{NO}^{\max}\left(\frac{T}{\tau} \rightarrow \infty\right) = N_{NO}^{\text{eq}} = \alpha_g F_{NO}^{\text{inc}} \tau \end{cases} \quad (1.45)$$

Revenons au cas général. Grâce aux équations (1.12), (1.13), (1.38) et (1.43), nous pouvons maintenant exprimer de façon analytique le signal de NO détecté (pour $\theta=0$):

$$\begin{cases} s_{NO}^{\text{dét on}}(t) = s_{\text{rap}} + B_{NO} \alpha_g F_{NO}^{\text{inc}} \left(1 - \Phi\left(\frac{T}{\tau}\right) e^{-\frac{t}{\tau}}\right) \\ s_{NO}^{\text{dét off}}(t) = B_{NO} \alpha_g F_{NO}^{\text{inc}} \Phi\left(\frac{T}{\tau}\right) e^{-\frac{t-T}{2\tau}} \end{cases} \quad (1.46)$$

Nous avons donc démontré que dans le cas d'un processus d'adsorption-désorption moléculaire simple, du 1^{er} ordre, le signal de NO réémis par la surface est constitué d'une fonction exponentielle croissante pour $0 < t < T/2$ et d'une exponentielle décroissante pour $T/2 < t < T$. Ces deux exponentielles ont le même temps caractéristique τ , qui est égal au temps de séjour d'une molécule de NO sur la surface de Pd.

En réalité, même pour des signaux réalisés en modulation comme dans le cas de la figure 1.6, la situation est plus complexe. En effet : (a) plusieurs types de sites d'adsorption, correspondant à des énergies d'adsorption différentes, peuvent coexister à la surface des agrégats ; (b) l'énergie de désorption, donc le temps de séjour, peut varier (diminuer) avec le recouvrement du fait de l'interaction (répulsive) entre adsorbats ; (c) la dissociation peut jouer un rôle non négligeable.

Grâce à l'ajustement numérique des données, obtenues à des températures de surface comprises entre 260°C et 360°C et pour deux types d'échantillon de Pd/MgO, nous verrons au paragraphe 2.3.1.3 que les signaux en modulation sont exponentiels, ce qui signifie que l'influence des points (a) à (c) précédents est faible. Néanmoins les temps caractéristiques associés aux exponentielles diffèrent entre la demi-période d'ouverture et la demi-période de fermeture du jet. Par exemple, pour le signal en modulation de la figure 1.6, on obtient par ajustement numérique : $\tau_{\text{on}} = 2.25 \pm 0.02$ s et $\tau_{\text{off}} = 1.38 \pm 0.02$ s. Pour l'ensemble des données, on observe en fait que :

$$\tau_{\text{on}} \geq \tau_{\text{off}} \quad (1.47)$$

Cette inégalité pourrait être attribuée au point (b) précédent, du fait de la variation non négligeable du recouvrement lors des impulsions. En effet, les études sur monocristaux [73,86] montrent que l'énergie d'adsorption¹¹ du NO diminue lorsque le recouvrement

¹¹ L'énergie d'activation de la désorption (ou « énergie de désorption ») $E_{\text{dés}}$ est couramment appelée « énergie d'adsorption », et notée E_{ads} (elle ne désigne donc pas ici l'énergie d'activation de l'adsorption E_{ads}'). Il n'y a pas de confusion possible lorsque l'adsorption n'est pas thermiquement activée ($E_{\text{ads}}' = 0$, comme dans le cas de CO

augmente, même lorsque ce dernier est faible, i.e. le temps de séjour diminue lorsque le recouvrement augmente. Or les ajustements numériques des signaux de NO tiennent mieux compte de la partie rapide initiale (montée ou descente) que de la partie lente (voir par ex. insert de la figure 2.9 p. 68). Sachant que la partie rapide montante (« on ») correspond à un recouvrement plus faible que la partie rapide descendante (« off »), on comprend l'inégalité (1.47).

Cependant, l'exemple de la figure 1.6 est défavorable, car il s'agit de la période de modulation la plus grande (20 s) utilisée pour la mesure de l'énergie d'adsorption, associée à une température basse (282°C). D'où une valeur assez élevée du recouvrement moyen au cours de l'impulsion. A des températures plus élevées (périodes plus courtes), la différence s'amenuise ou s'annule. Ainsi, dans le cas de l'insert de la figure 2.9 p. 68, on a : $\tau_{on} = \tau_{off} = 0.06$ s.

Nous avons utilisé la partie exponentielle décroissante des signaux pour déterminer τ . L'énergie d'adsorption s'obtient à partir de τ au moyen de l'équation suivante :

$$\frac{1}{\tau} = k_{dés} = v_{dés} e^{-\frac{E_{dés}}{k_B T_s}} \quad (1.48)$$

où $k_{dés}$ désigne la constante de vitesse associée au processus de désorption de NO, $v_{dés}$ le facteur pré-exponentiel, et $E_{dés}$ l'énergie d'activation de désorption. Ainsi, à partir du tracé de $\ln(\tau)$ en fonction de $1/T_s$, nous obtiendrons l'énergie $E_{dés}$ et le préfacteur $v_{dés}$.

La conséquence de l'inégalité (1.47) sur l'énergie d'adsorption est minime. En effet, dans le cas défavorable de la figure 1.6, la variation d'énergie obtenue en utilisant τ_{on} au lieu de τ_{off} est de : $\Delta E \equiv E_{on} - E_{off} = k_B T_s (v_{on}/v_{off}) \ln(\tau_{on}/\tau_{off}) = 0.54$ kcal/mol (en prenant $v_{on} = v_{off}$).

1.3.3 L'analyse des signaux de réaction

L'envoi d'une ou plusieurs espèce(s) chimique(s) à la surface de l'échantillon de Pd/MgO peut conduire à la formation de produit(s) détectable(s) en phase gazeuse. C'est le cas, on le verra : (a) de la dissociation de NO qui conduit à la formation de N_2 ; (b) de la réaction $CO + O_2$, qui produit CO_2 ; (c) de la réaction $CO + NO$, qui produit CO_2 , N_2 et parfois N_2O .¹² Un exemple de signal de désorption d'un produit de réaction en fonction du temps est représenté à la figure 1.7. Il s'agit ici de CO_2 , mais le raisonnement sera le même pour les autres produits.

Lors de la phase d'ouverture du jet de NO, on peut distinguer deux régimes de production de CO_2 . (1) un régime transitoire, immédiatement après ouverture du jet, lors duquel le signal de CO_2 évolue. L'intensité et la durée de ce signal transitoire dépendent des conditions initiales (i.e. ici le recouvrement de la surface de Pd en CO adsorbé immédiatement avant

et NO). Dans ce cas on a : $E_{ads} \equiv E_{dés} \equiv E_{ads}' + \Delta H_{ads} = \Delta H_{ads}$, où ΔH_{ads} est l'enthalpie (ou « chaleur ») d'adsorption, i.e. l'énergie dégagée par l'adsorption.

¹² Nous distinguons dans ce travail la réaction entre adsorbats (que nous désignons simplement par « réaction ») de la réaction molécule-surface (nous précisons alors « adsorption », « dissociation », etc.).

ouverture du jet, qui dépend lui-même de l'exposition¹³ au CO), de la pression de CO et de la température de surface. (2) Un régime stationnaire, où le signal est constant et noté $s_{\text{CO}_2}^{\text{sta}}$: les recouvrements en adsorbats se sont stabilisés, ce qui correspond à un « équilibre cinétique » entre leur vitesse d'apparition (adsorption, dissociation, réaction) et leur vitesse de disparition (désorption, dissociation, réaction).

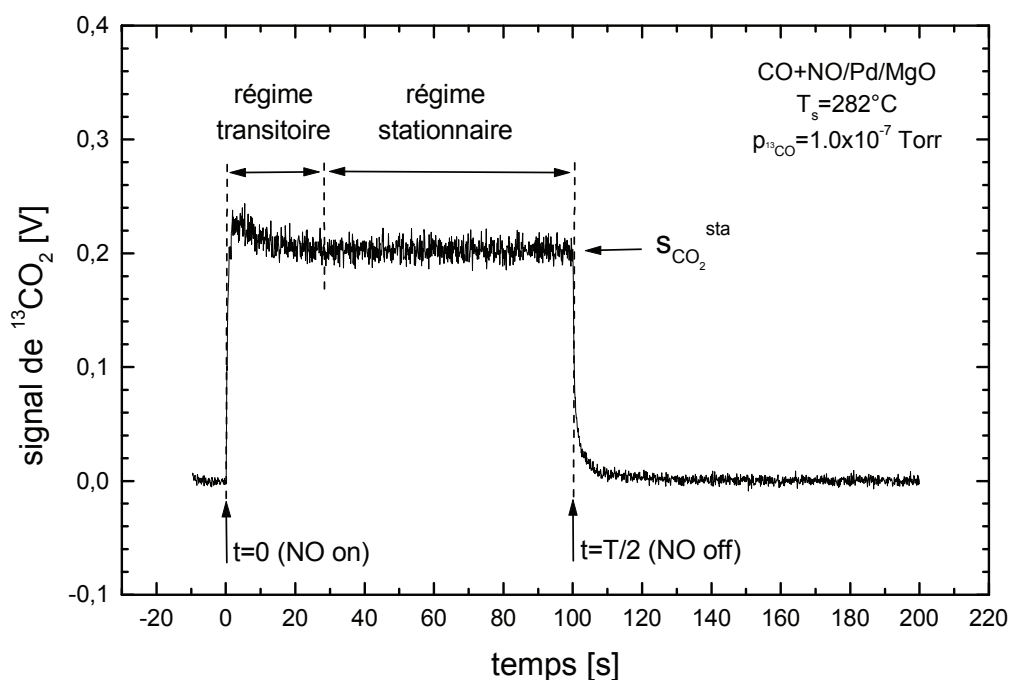


figure 1.7 : Exemple de signal de réaction : vitesse de production de CO_2 en fonction du temps lors de la réaction $\text{NO}+\text{CO}$. Le NO est envoyé sur l'échantillon par jet moléculaire, le CO en pression isotrope.

Immédiatement après fermeture du jet de NO, une phase transitoire de production de CO_2 peut exister (i.e. être visible), jusqu'à obtention d'un signal nul. Sur la figure 1.7, les durées d'ouverture et de fermeture du jet sont égales, par analogie avec les signaux réalisés en modulation. Cela n'est évidemment pas obligatoire.

De façon générale, le signal correspondant au produit réactionnel x ($x=\text{CO}_2$, N_2 , etc.) est proportionnel à un flux de désorption. Si l'on admet que les produits de réaction se désorbent selon une loi en $\cos(\theta)$, on est dans un cas analogue au cas traité au paragraphe 1.3.2.1 pour $\text{NO}/\text{Pd}/\text{MgO}$ après fermeture du jet. Rappelons que dans toutes les expériences de réaction, on place l'échantillon face au détecteur (i.e. $\theta=0$). Donc, d'après l'équation (1.13), le signal de x détecté peut s'écrire :

¹³ L'exposition E d'une surface à un gaz est définie par le produit de la pression partielle p de ce gaz et de la durée t pendant laquelle la surface est soumise à cette pression de gaz : $E=p\times t$. On la mesure généralement en Langmuir (L), avec : $1\text{ L}=(1\times 10^{-6}\text{ Torr})\times(1\text{ sec})$. Si l'on considère une surface compacte idéale, où chaque atome est un site d'adsorption potentiel, et un coefficient de collage molécule/surface égal à 1, on montre facilement qu'une exposition de 1 L conduit à l'adsorption d'environ 1 monocouche.

$$s_x^{\text{dét}}(t) = B_x F_x^{\text{dés}}(t) \equiv B_x v_x(t) \quad (1.49)$$

$F_x^{\text{dés}}$, qui désigne le flux de désorption de l'adsorbat-produit de réaction x , est plus couramment noté v_x , vitesse de production de x . Cette notation permet de distinguer ce flux du flux de désorption de NO, qui n'est pas dû à une réaction (bien que la présente analyse s'applique aussi au flux de désorption de NO). Enfin B_x est une constante d'appareil relative à l'espèce x . D'après la définition de B_{NO} dans l'équation (1.11), on a :

$$\frac{B_x}{B_{\text{NO}}} = \frac{\Lambda_x}{\Lambda_{\text{NO}}} = \frac{\sigma_x}{\sigma_{\text{NO}}} \quad (1.50)$$

où Λ_i sont des constantes d'appareil non géométriques (voir définition de Λ_{NO} dans l'équation (1.2)), σ_i désigne la sensibilité du spectromètre de masse à l'espèce chimique i . Comme précisé auparavant, les corrections de sensibilité nous semblant hasardeuses, nous prendrons :

$$B_x = B_{\text{NO}} \quad \forall x \quad (1.51)$$

Remarquons que par définition de la notion de flux, et de façon similaire à l'analyse faite au paragraphe 1.3.2.1 pour la désorption du NO ($T/2 < t < T$), le nombre de molécules produites entre les instants t_1 et t_2 (par unité de surface de l'échantillon) s'obtient par :

$$N_x^{\text{prod}}(t_1 \rightarrow t_2) = \frac{1}{B_x} \int_{t_1}^{t_2} s_x^{\text{dét}}(t) dt \quad (1.52)$$

Pour pouvoir comparer les expériences entre elles, il est plus intéressant de rapporter la vitesse de désorption au nombre d'atomes de Pd exposés : on parle alors de *turnover number* (ou *turnover frequency* ou *turnover rate*), qui se traduit littéralement par « fréquence de rotation ». Au sens strict, cette expression désigne le nombre de fois où la réaction globale a lieu au cours du cycle catalytique, par site catalytique et par unité de temps (voir réf. [4] p.7). Dans le sens plus restreint utilisé ici, le TON correspondant à la désorption du produit x s'écrit donc :

$$\text{TON}_x \equiv \frac{v_x}{N_{\text{Pd}}^{\text{exp}}} \quad (1.53)$$

où, rappelons-le, $N_{\text{Pd}}^{\text{exp}} = A_{\text{Pd}}^{\text{exp}} \times n_{\text{Pd}}$ désigne le nombre d'atomes de Pd exposés rapporté, tout comme v_x , à l'unité d'aire de la surface de l'échantillon. En pratique, le TON sera déduit du signal mesuré par :

$$\text{TON}_x = \frac{s_x^{\text{dét}}}{B_x A_{\text{Pd}}^{\text{exp}} n_{\text{Pd}}^{\text{exp}}} \approx \frac{F_{\text{NO}}^{\text{inc}} s_x^{\text{dét}}}{s_{\text{max}} A_{\text{Pd}}^{\text{exp}} n_{\text{Pd}}^{\text{exp}}} \quad (1.54)$$

On a utilisé l'approximation (1.21). $F_{\text{NO}}^{\text{inc}}$ est le flux de NO incident et s_{max} le signal de NO réémis à l'état (quasi) stationnaire. $F_{\text{NO}}^{\text{inc}}/s_{\text{max}}$ est une constante de calibrage que l'on a prise identique pour toute espèce x (approximation (1.51)).

1.4 Elaboration et caractérisation des échantillons

1.4.1 Spectroscopie d'électrons Auger

Le détecteur est constitué d'un analyseur à miroirs cylindriques (*Cylindric Mirrors Analyser*, CMA), d'un canon à électrons coaxial à l'analyseur, et d'un multiplicateur d'électrons (*channeltron*). Le CMA effectue le tri en énergie des électrons émis par l'échantillon. L'énergie des électrons collectés par le channeltron est proportionnelle à la tension V_c appliquée entre les deux cylindres du CMA. Pour extraire le signal du bruit, on a recours à un dispositif de modulation de V_c . On superpose au signal détecté une modulation sinusoïdale de fréquence f . Une détection synchrone munie d'une chaîne de filtrage permet d'extraire la composante de fréquence f du signal résultant, qui est proportionnelle à $E \cdot dN(E)/dE$. L'amplitude pic à pic des signaux est en général proportionnelle à la concentration de surface de l'élément considéré. L'acquisition des signaux se fait au moyen d'un micro-ordinateur. Le détecteur est orienté vers le bas, ce qui, du fait de la géométrie du dispositif expérimental, interdit son utilisation durant les expériences de jet moléculaire (voir figure 1.1). Enfin, le détecteur est mobile verticalement, ce qui permet de le focaliser sur l'échantillon.

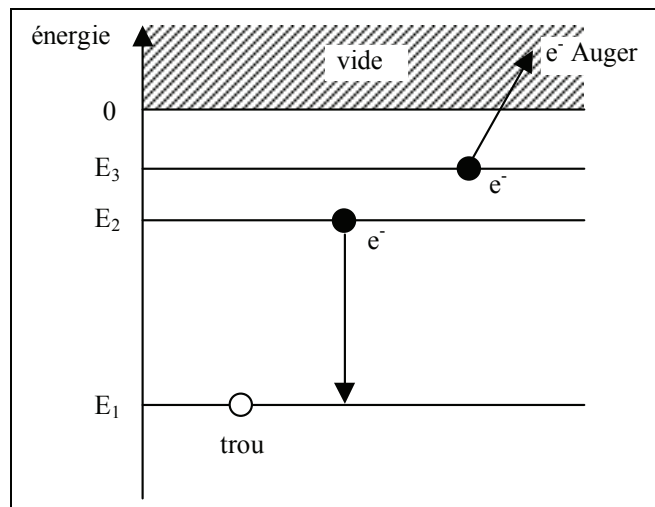


figure 1.8 : Représentation schématique du processus Auger.

Décrivons brièvement le processus Auger (schématisé figure 1.8). L'électron incident (i.e. primaire) engendre, par collision inélastique individuelle, l'ionisation d'un atome, qui se traduit par l'émission d'un électron de cœur (électron secondaire). Le trou qui en résulte (niveau d'énergie E_1) est comblé par un électron plus externe (provenant d'un niveau $E_2 > E_1$). Deux modes de relaxation sont alors possibles : (a) émission d'un photon d'énergie $E_2 - E_1$, (b) émission d'un électron Auger appartenant à un niveau $E_3 \geq E_2$. L'énergie cinétique E de l'électron Auger émis est caractéristique des trois niveaux qui ont participé à sa naissance, et indépendante de l'énergie primaire : $E = E_2 - E_1 + E_3$. Les pics Auger, qui correspondent aux

électrons Auger créés dans la matière et sortant sans perte d'énergie, caractérisent donc les atomes émetteurs des premières couches de surface (réf. [66] p. 65).

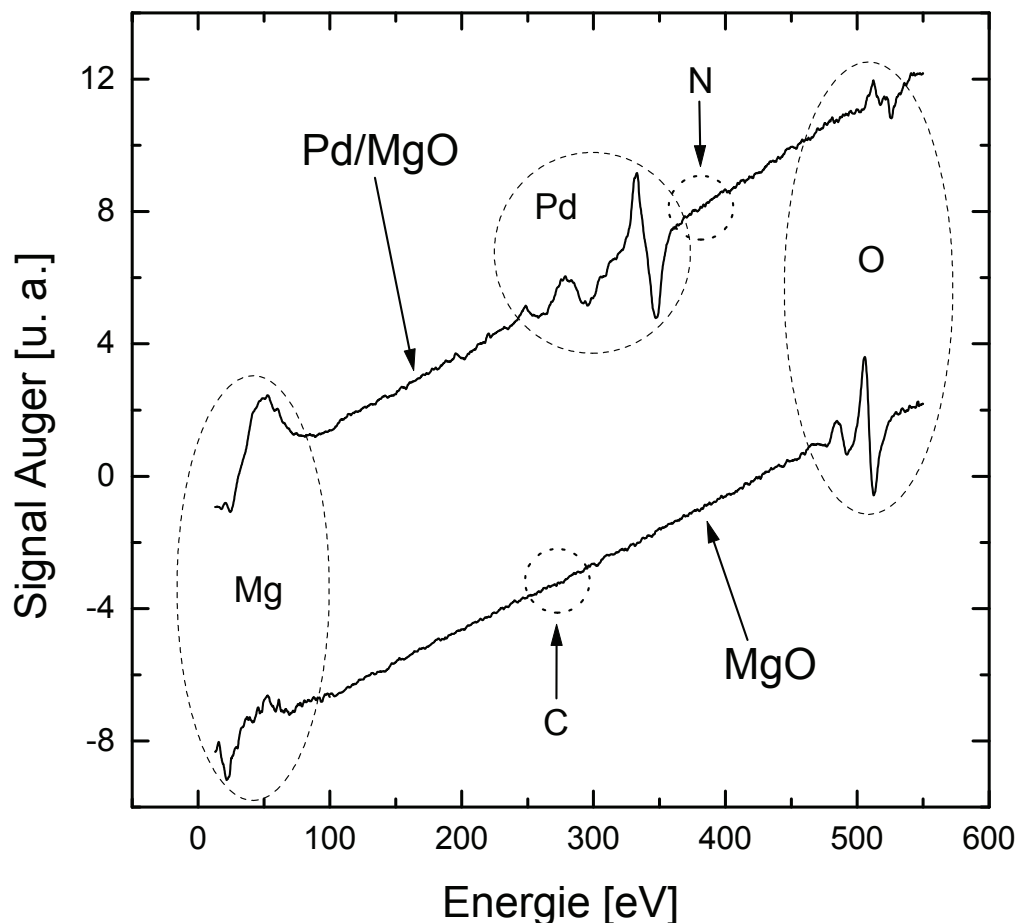


figure 1.9 : Exemples de spectres Auger sur MgO (en bas) et sur un échantillon de Pd/MgO dont 47% de la surface est recouverte par le palladium (en haut). Chaque ensemble de pics correspondant à un élément chimique donné (Mg, O, Pd) est entouré d'une ellipse en tirets. Les cercles en pointillés représentent les parties des spectres où des pics correspondant à divers adsorbats (carbone, azote) pourraient apparaître. L'énergie des électrons primaires est de 1.7 keV dans ce cas.

Deux exemples de spectres sont représentés figure 1.9. Le signal issu de l'analyse d'un substrat de MgO(100) nu est dépourvu du pic du carbone (transition KLL à 272 eV), ce qui atteste de la propreté de l'échantillon après dégazage sous ultravide. Seuls les ensembles de pics correspondant aux transitions principales Mg(LMM) à 45 eV et O(KLL) à 510 eV sont présents. L'analyse d'un échantillon fortement recouvert par le Pd (à 47%) laisse apparaître, en plus des pics à 330, 279 et 243 eV correspondant à la transition principale MNN du Pd, les pics du magnésium et de l'oxygène. Comme nous le verrons au paragraphe 2.3.1.1, nous avons tenté de déceler par SEA une éventuelle présence d'azote adsorbé sur l'échantillon, après une longue exposition de celui-ci au NO. Le spectre de la figure 1.9, qui correspond précisément à cet échantillon, montre que le pic à 381 eV, associé à la transition KLL de l'azote, n'est pas observé. Enfin, remarquons que le pic à 279 eV du Pd se superpose au pic

du carbone. Il est malgré tout possible de déceler l'éventuelle présence de carbone chimisorbé sur le palladium, sachant que le rapport des intensités des pics à 330 eV et à 279 eV est d'environ 5 dans le cas d'une surface propre de palladium.

1.4.2 Microscopie électronique en transmission

1.4.2.1 Observation des échantillons utilisés

$n^{\circ} \text{ exp.}$	<i>clivage</i>	$T_s^{\text{dépôt}} [^{\circ}\text{C}]$	$d \text{ [nm]}$	$\sigma_r \text{ [%]}$	$n_s \text{ [cm}^{-2}\text{]}$	$A_c \text{ [%]}$
oxydation du monoxyde de carbone						
<i>CB1</i> ¹⁴	u.v.	180	—	—	—	—
<i>CB5</i>	u.v.	180	13	—	1.5×10^{11}	20
<i>CB6</i>	air	80	4.1	27	1.4×10^{12}	20
<i>LP2</i>	u.v.	400	12	—	3.0×10^{11}	30
<i>LP3</i>	u.v.	400	15.1	24	1.3×10^{11}	26
<i>LP9</i>	u.v.	450	15.2	20	1.2×10^{11}	22
adsorption et réduction du monoxyde d'azote						
<i>LP11</i>	air	430	3.1	26	1.7×10^{12}	14
<i>LP12</i>	air	430	15.6	24	2.8×10^{11}	48
<i>LP13</i>	air	430	14.5	35	2.4×10^{11}	45
<i>LP14</i>	air	430	6.9	27	7.8×10^{11}	31
<i>LP15</i>	air	230	45	43	2.4×10^{10}	47
<i>LP16</i>	air	430	2.8	23	1.7×10^{12}	11

tableau 1.3 : Principales caractéristiques des échantillons utilisés lors des expériences de réactivité. *Clivage* : MgO clivé sous ultravide (u.v.) ou à l'air ; $T_s^{\text{dépôt}}$: température du substrat (MgO) lors du dépôt de Pd ; d : taille moyenne des agrégats, σ_r : dispersion de taille (écart-type de la distribution de tailles divisé par la taille moyenne), n_s : densité surfacique d'agrégats, A_c : fraction de la surface de l'échantillon recouverte de Pd. Le symbole « — » signifie « non applicable » ou « non mesuré », le cas échéant.

Dans le tableau 1.3, on a regroupé les principales caractéristiques (type de clivage ; température de dépôt ; caractéristiques des collections d'agrégats, obtenues par analyse statistique des images MET) des échantillons de Pd/MgO utilisés dans les expériences de réactivité. Seuls ceux qui ont donné lieu à des résultats *présentés* dans ce mémoire figurent dans le tableau. En ce qui concerne l'oxydation du CO, d'autres expériences de confirmation ont été réalisées, sans qu'il soit jugé nécessaire de les faire apparaître ici.

Si, pour une surface donnée de MgO(100), la durée du dépôt de Pd contrôle la taille des agrégats, le type de clivage et la température du substrat influencent fortement la morphologie du dépôt. Il a été montré que la germination (ou *nucleation*, i.e. formation de germes à partir

d'un atome ou plus, qui va être suivie par la croissance des germes) des agrégats de palladium avait lieu sur les défauts ponctuels de la surface du MgO [55,56,57]. Sur les cristaux ioniques tels que MgO, NaCl, etc., qui présentent une quantité importante de défauts ponctuels, on parle donc de « germination sur défauts ». Le plus petit germe stable est constitué d'un atome adsorbé sur un défaut ponctuel, où il reste piégé. Par opposition, la « germination aléatoire » nécessite la rencontre d'au moins deux atomes pour former un germe stable. Dans le cas de MgO, on pense que les défauts sont principalement des lacunes d'oxygène, qui se forment *ex situ* lors de l'interaction de l'eau atmosphérique avec le cristal [67]. C'est pourquoi le type de clivage importe : un cristal clivé à l'air comportera bien plus de défauts qu'un cristal clivé sous ultravide, et conduira donc à une densité d'agrégats supérieure. Afin de maximiser la quantité de matière réactive lorsqu'il s'agissait d'élaborer des agrégats de petite taille (inférieure à 10 nm), nous avons toujours choisi des substrats clivés à l'air. Cela nous a permis d'avoir des rapports signal/bruit satisfaisants lors des expériences de réactivité. D'autre part, les défauts du MgO n'étant pas des pièges parfaits pour les adatoms de métal, une température plus élevée peut engendrer une diffusion des atomes hors des défauts, conduisant à leur évaporation ou à leur capture par les germes environnants. Au total, cela aboutit à une diminution de la densité surfacique d'agrégats à saturation (i.e. lorsque la phase de germination est terminée).

La croissance des agrégats se fait par deux mécanismes : (a) impact direct des atomes de palladium sur les agrégats ; (b) diffusion des adatoms de palladium depuis le support vers les agrégats, et incorporation. La température du substrat influence la cinétique de croissance. Le diamètre moyen d des agrégats évolue, lors de la croissance, selon la loi : $d = d_0 t^p$ où $p \approx 0.3$ [55,56,57]. Dans nos conditions, la distance moyenne entre les agrégats est toujours de l'ordre de grandeur du libre parcours moyen des adatoms sur la surface. De ce fait, il y a compétition entre les agrégats pour la capture des adatoms. La densité surfacique d'agrégats à saturation diminuant lorsque la température augmente, cette compétition va diminuer, entraînant une augmentation de la vitesse de croissance des agrégats avec la température. De ce fait, le pré-facteur d_0 augmente avec la température, ce qui se traduit par des agrégats plus gros.

Enfin, la température va agir sur la forme des agrégats : si la température est suffisamment élevée, les atomes constituant chaque agrégat auront la possibilité de diffuser en surface, de façon à minimiser, à chaque instant de la croissance, l'énergie superficielle de l'agrégat. On obtient alors, en fin de croissance, des agrégats dont la forme approche celle d'un polyèdre de Wulff pour un cristal cubique à faces centrées, avec principalement des facettes d'orientations (111) et (100). On parle de « forme d'équilibre ». Si la température lors de la croissance est insuffisante, ou en l'absence de recuit de durée suffisante à une température suffisante, les agrégats conservent une « forme cinétique ». Le mouillage non nul entre les agrégats et leur support se traduit, dans le cas de Pd/MgO(100), par une troncature (à l'interface) parallèle aux plans (100) du palladium (voir figure 1.11e, p.40).

¹⁴ Les expériences sont identifiées par les initiales de la personne qui les a réalisées (CB : Conrad Becker ; LP : Laurent Piccolo). Voir pages 9 et 112.

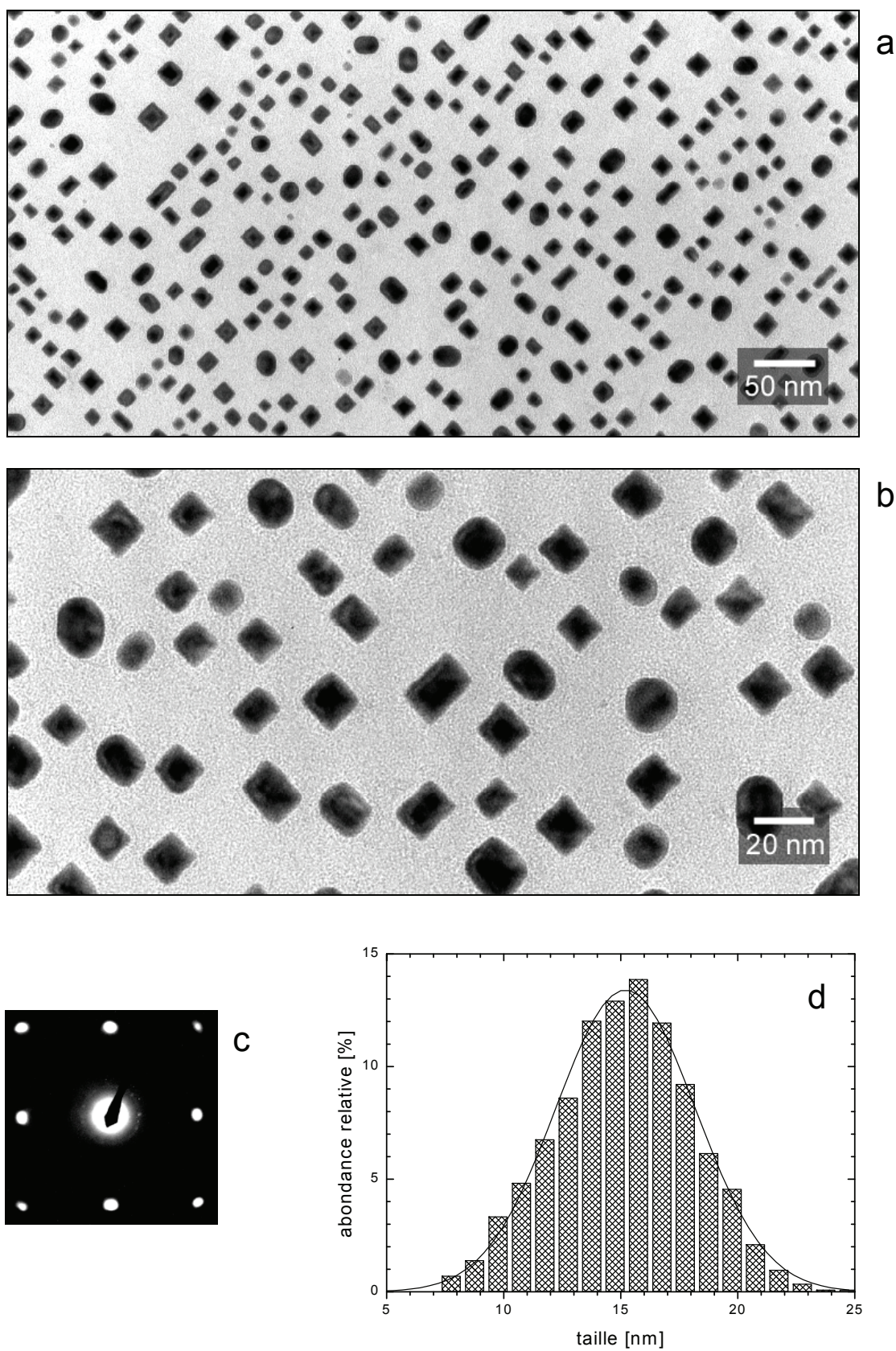


figure 1.10 : Caractéristiques de l'échantillon LP9, obtenu par dépôt de Pd durant 10 min sur un substrat de MgO(100) clivé sous ultravide et maintenu à 450°C. (a) et (b) Micrographies MET des agrégats de Pd. Le grandissement de l'image (b) est 2.5 fois supérieur à celui de l'image (a). (c) Cliché de diffraction électronique. (d) Histogramme de tailles.

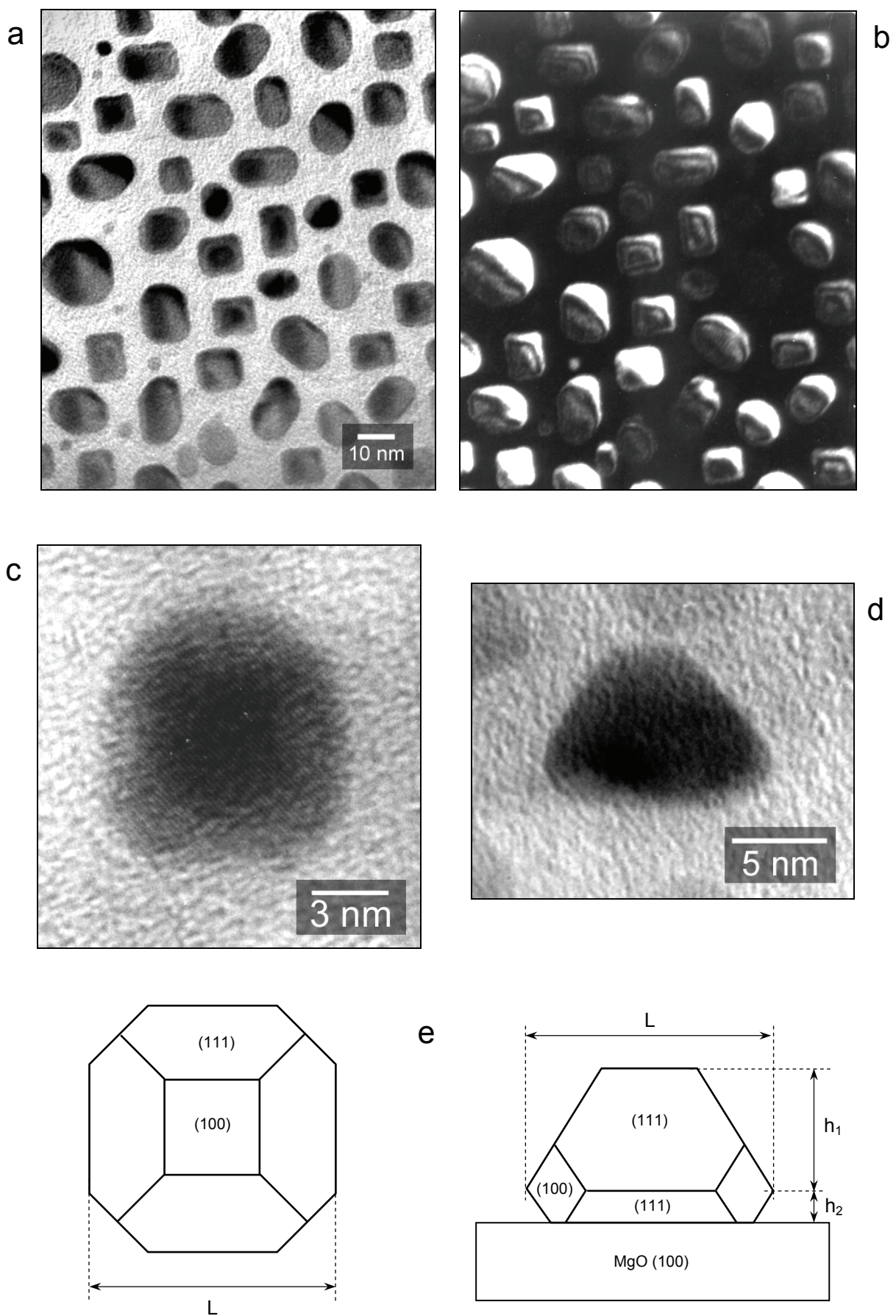


figure 1.11

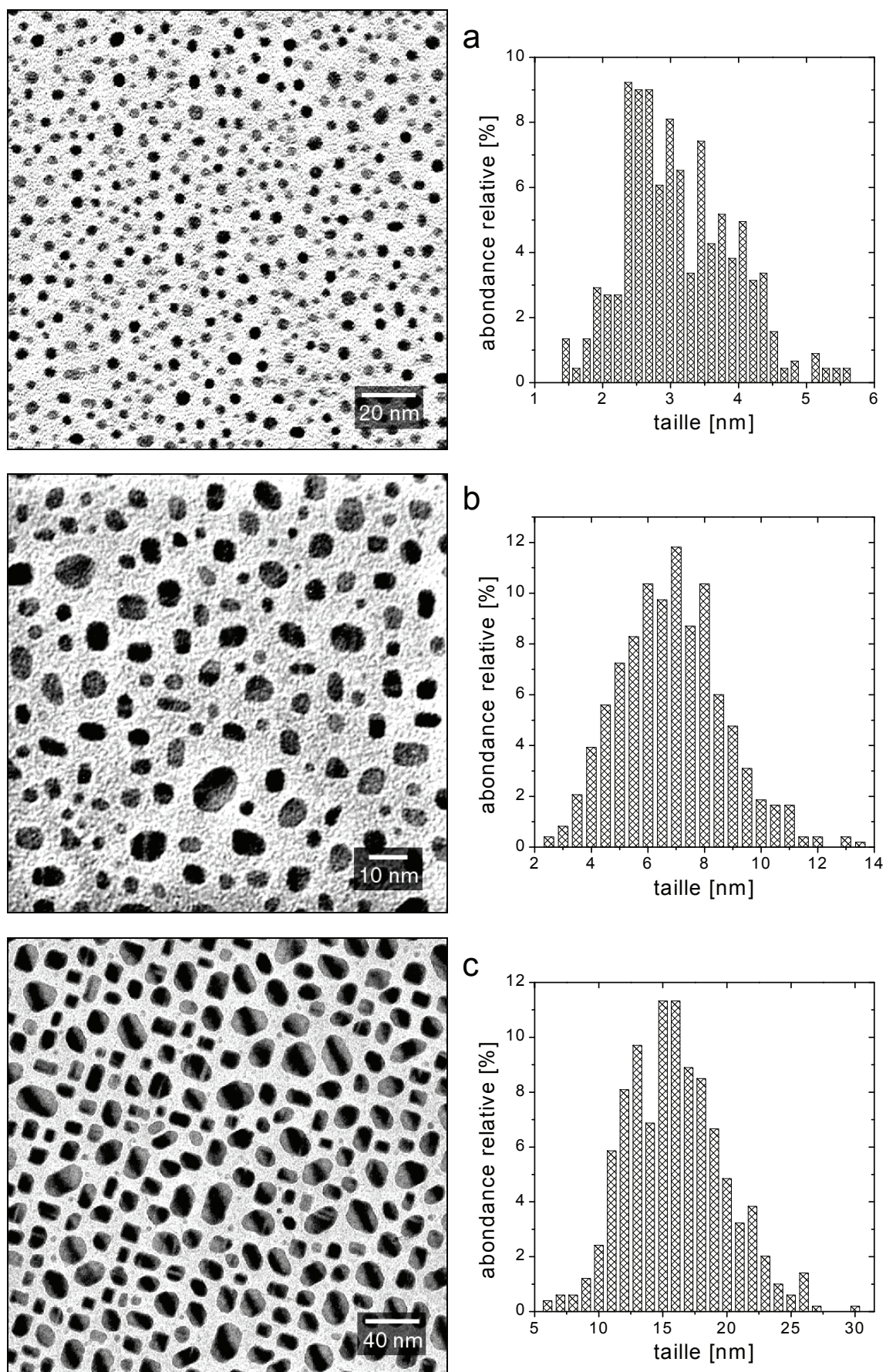


figure 1.12

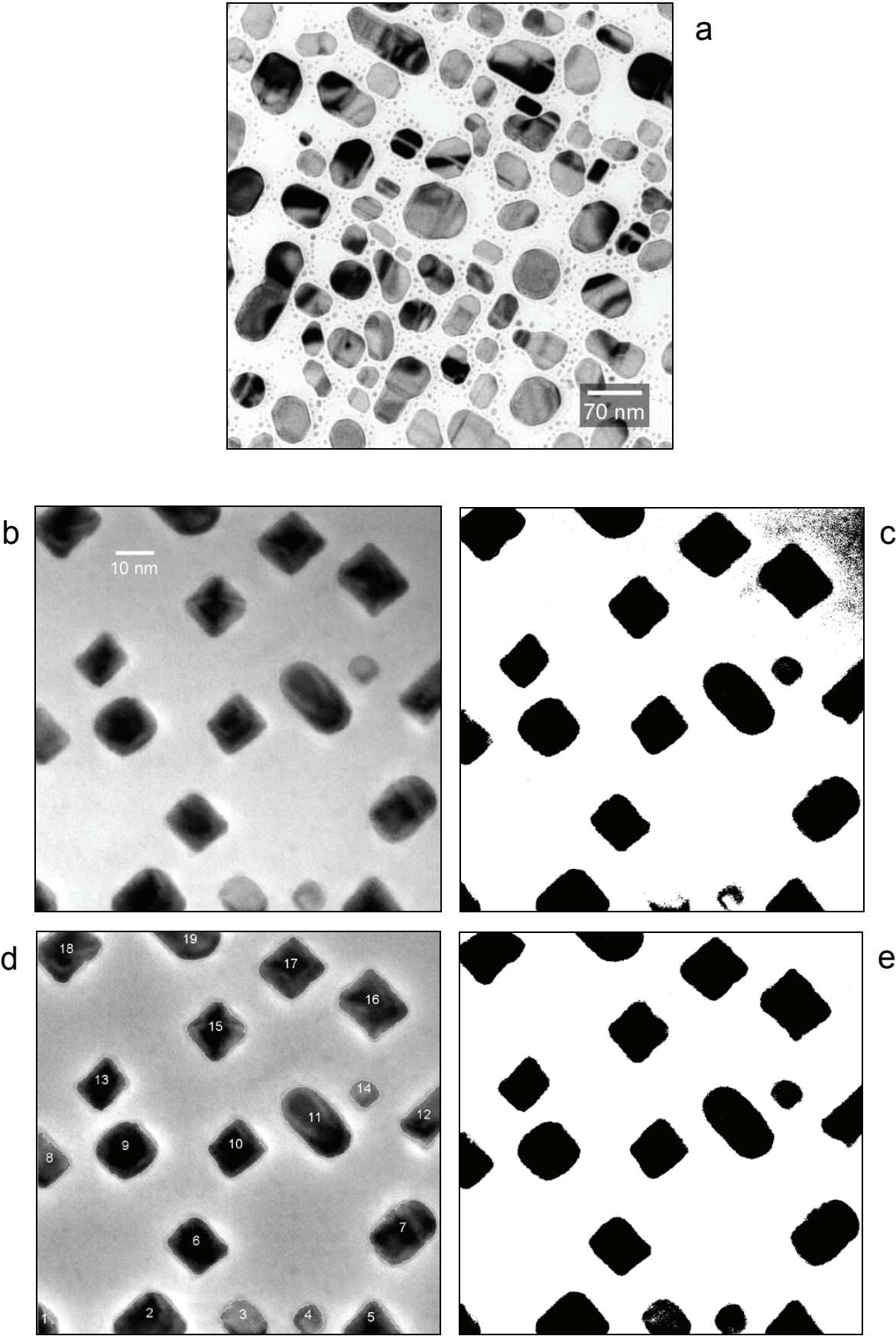


figure 1.13

légendes des trois pages précédentes :

page 40

figure 1.11

(a) et (b) Micrographies en fond clair (a) et en fond noir à faisceau faible (b) d'une même zone de l'échantillon LP2 (MgO clivé sous ultravide, $T_s^{\text{dépôt}}=400^\circ\text{C}$, durée du dépôt : $t^{\text{dépôt}}=30$ min).

(c) Micrographie d'un agrégat de l'échantillon LP2. Une famille de plans (200) est visible.

(d) Micrographie en profil d'un agrégat de l'échantillon LP9 (MgO clivé sous ultravide, $T_s^{\text{dépôt}}=450^\circ\text{C}$, $t^{\text{dépôt}}=10$ min).

(e) Représentation schématique d'un agrégat de Pd supporté sur MgO(100), en vue de dessus, i.e. selon la direction [100] (à gauche), et en vue de profil selon la direction [110] (à droite) (d'après [58]).

page 41

figure 1.12

Caractéristiques de trois échantillons-types, réalisés sur MgO(100) clivé à l'air, à $T_s=430^\circ\text{C}$. (a) échantillon LP11, $t^{\text{dépôt}}=2$ min, $d=3.1$ nm. (b) échantillon LP14, $t^{\text{dépôt}}=5$ min, $d=6.9$ nm. (c) échantillon LP12, $t^{\text{dépôt}}=10$ min, $d=15.6$ nm. *A gauche* : micrographies électroniques. *A droite* : histogrammes de tailles.

page 42

figure 1.13

(a) Micrographie de l'échantillon LP15 (MgO clivé à l'air, $T_s^{\text{dépôt}}=230^\circ\text{C}$, $t^{\text{dépôt}}=30$ min, recuit à $T_s=330^\circ\text{C}$). La taille moyenne des agrégats est de 45 nm.

(b), (c), (d) et (e) : Filtrage et analyse d'une micrographie (échantillon LP9). (b) Image originale. (c) Image originale seuillée. (d) Image filtrée par filtre passe-haut. Les particules ont été identifiées et numérotées. (e) Image seuillée correspondant à l'image filtrée.

Substrat : MgO(100) clivé sous ultravide

Sur la figure 1.10 sont représentées les micrographies, à deux échelles différentes, d'un dépôt de Pd réalisé à haute température de substrat : $T_s=450^\circ\text{C}$. On peut constater que la répartition des agrégats est relativement homogène et que leur contour est majoritairement carré. La forme associée à ce contour se distingue de celle du polyèdre de Wulff par le fait que l'extension des facettes (100) latérales (voir figure 1.11e) est très faible. Les particules de contour rectangulaire ou arrondi résultent probablement de la coalescence entre deux agrégats pendant le dépôt. Le cliché de diffraction (c) (taches (200) et (220) du Pd) montre que les agrégats sont en épitaxie sur le support MgO(100) (les réseaux cristallins des agrégats sont tous parallèles entre eux) et que le plan d'accolement des agrégats sur le substrat est un plan (100). Des études réalisées sur des agrégats de palladium supportés sur des micro-cubes de MgO [62] ont montré que les plans (100) et les rangées [100] du Pd (structure cfc, paramètre

de maille : 0.389 nm) étaient parallèles aux plans (100) et aux rangées [100] du MgO (structure cfc type NaCl, paramètre de maille : 0.420 nm). Les côtés des carrés sont alignés suivant les directions [110], car ils forment un angle de 45° avec les directions [100] (cela est observable sur la figure 1.11c où les plans (200) d'un agrégat sont visibles). L'épitaxie est observée sur tous les échantillons de Pd/MgO, quels que soient le type de clivage et la température de dépôt. D'autre part, comme le montre l'histogramme (d), la dispersion de taille est relativement étroite (20%).

Concernant les agrégats de grande taille ($d > 10$ nm), le deuxième type d'échantillon que l'on peut obtenir sur un substrat clivé sous ultravide et pour une température de dépôt élevée, ou après un recuit à haute température ($T_s > \approx 400^\circ\text{C}$), est représenté figure 1.11a. La température de dépôt légèrement inférieure à celle utilisée dans le cas précédent, et surtout la durée de dépôt trois fois plus longue, ont favorisé davantage la coalescence entre les agrégats que leur propre restructuration. De ce fait, on observe plusieurs types de contour : carré, allongé dans la direction [100], et allongé dans la direction [110]. Les agrégats ne sont jamais des quadrilatères parfaits : il existe toujours des troncatures, orientées à 45° par rapport aux côtés principaux, même dans le cas des particules dites « carrées » (voir la figure 1.11c et la vue de dessus de la figure 1.11e).

La technique d'imagerie en « fond noir à faisceau faible » (en Anglais : *Weak Beam Dark Field*, WBDF) permet de remonter à la forme tridimensionnelle des agrégats [68]. Cette méthode consiste à sélectionner une tache de diffraction distincte de la tache centrale et à incliner l'échantillon de quelques degrés par rapport à la position de Bragg. Des franges dites « d'égale épaisseur » apparaissent sur l'image des particules, comme on peut le voir sur la figure 1.11b, qui concerne la même zone de l'échantillon que la figure 1.11a. Leur espacement est inversement proportionnel à l'angle d'inclinaison de l'échantillon et à la tangente de l'angle entre le substrat et la facette considérée. On en déduit que les agrégats allongés ou arrondis sont plus plats et présentent davantage de facettes (100) (situées à leur sommet) que les agrégats carrés, sur lesquels les facettes (111) prédominent [61].

La forme « haute température » des agrégats de palladium supportés sur MgO(100) a été confirmée par des images de profils d'agrégats, telles que celle de la figure 1.11d. Lors de sa thèse, H. Graoui a réalisé une étude systématique de la forme d'agrégats de palladium supportés sur MgO (100) clivé à l'air [58,59]. Elle a mis en évidence, sur des agrégats élaborés sous ultravide, recuits à 550°C, et de tailles comprises entre 10 et 15 nm, l'existence d'« angles rentrants » à l'interface Pd-MgO. Les rapports h_1/L et h_2/L , qui représentent respectivement les extensions moyennes des parties supérieure et inférieure des particules (voir figure 1.11e), ont été précisément déterminés : $h_1/L=0.47$ et $h_2/L=0.21$ (pour des agrégats n'ayant pas coalescé). S'il est possible que le type de clivage et les conditions de dépôt (notamment la durée du recuit) influencent ces valeurs, la figure 1.11d montre que dans notre cas (clivage sous ultravide), les particules présentent aussi des angles rentrants.¹⁵

¹⁵ Ces profils sont obtenus en observant soit le bord d'une préparation de microscopie (réplique Pd+carbone sur grille de cuivre) pliée en deux, soit le bord courbé d'une réplique. Il est très difficile de se trouver exactement selon un profil, aussi la figure 1.11d n'est-elle montrée qu'à titre indicatif : aucune donnée quantitative n'en a été déduite.

Substrat : MgO(100) clivé à l'air

Les deux catalyseurs qui viennent d'être décrits (échantillons LP2 et LP9, gros agrégats sur MgO clivé sous ultravide) ont été utilisés dans l'étude de la réaction d'oxydation du CO. Pour ces expériences, seuls les agrégats de petite taille ont été élaborés sur des clivages à l'air. En revanche, pour l'étude de l'adsorption et de la réduction du NO, nous avons choisi de n'utiliser que des substrats clivés à l'air (et, comme précédemment, dégazés sous ultravide). Le support MgO jouant, comme nous le verrons, un rôle important dans l'adsorption des molécules, ce parti pris autorise la comparaison des expériences. Cependant, il faut être conscient du fait que, selon le lot auquel appartient l'échantillon et les conditions de son clivage (notamment le taux d'humidité), la surface clivée de MgO comportera plus ou moins de défauts ponctuels.

La figure 1.12 (p.41) représente trois micrographies correspondant à trois tailles d'agrégats distinctes, accompagnées des distributions de tailles associées. Sur l'image (a), il s'agit de petits agrégats de taille moyenne 3 nm. Leur contour est circulaire. Cependant la forme associée à ce contour est certainement due à une restructuration des particules durant leur séjour hors de l'enceinte à ultravide. En effet, il a été observé que les agrégats s'arrondissaient au contact de l'air ambiant, et cette restructuration est d'autant plus rapide que leur taille est petite. C'est pourquoi, malgré le nécessaire passage à l'air des échantillons pour l'observation en MET, les facettes des agrégats de plus grande taille ($d > 5$ nm) sont préservées. La forme d'agrégats de petite taille ($d \approx 3$ à 5 nm) a été analysée *in situ* par des observations, en MET à haute résolution, d'agrégats de Pd épitaxiés sur des micro-cubes de MgO (poudres) et protégés par un film de carbone [62]. Il s'agit de demi-octaèdres tronqués au sommet ; par rapport au schéma de la figure 1.11e (correspondant à de grosses particules), les faces (111) supérieures et la face supérieure (100) subsistent, mais les troncatures latérales (100) et les faces (111) inférieures disparaissent. Le rapport hauteur/base est : $h/L = 0.44$.

Les formes des agrégats de taille moyenne (image (b), $d = 7$ nm) et de grande taille (image (c), $d = 16$ nm) sont similaires à celles observées sur les clivages sous ultravide, en présence de coalescence (c.f. figure 1.11a). On retrouve des agrégats au contour carré et des agrégats au contour allongé. En fait, dans les trois cas précédents (comme pour tous les dépôts ou recuits à haute température), les agrégats sont facettés. Plus la taille est grande, plus la coalescence est importante, et plus le rapport entre l'aire des facettes (111) et l'aire des facettes (100) diminue.

Enfin, l'image de la figure 1.13a (p.42) correspond à un dépôt de Pd de longue durée (30 min), à température modérée ($T_s = 230^\circ\text{C}$). Les formes obtenues sont diverses, et résultent souvent de la coalescence entre plusieurs agrégats, ce qui implique une dispersion de taille élevée (43%). De ce fait, les plus grosses particules sont plates (hauteur moyenne estimée : 16 nm), compte tenu du fait que la température du dépôt et du recuit et la durée du recuit (à 330°C , température à laquelle a été faite la première expérience de réactivité) n'ont pas été suffisantes pour que ces particules se restructurent en polyèdres de Wulff. De plus, les observations en profil montrent que la hauteur h_2 est presque égale à h_1 . La micrographie de la figure 1.13a témoigne de la grande difficulté de réaliser un film continu de Pd sur MgO,

malgré la longue durée de dépôt (30 min). Pour ce faire, il faut déposer à $T_s < 200^\circ\text{C}$, mais le « film » obtenu sera extrêmement rugueux (cas de l'échantillon CB1).

1.4.2.2 Analyse des images de microscopie

Obtention des histogrammes de tailles

Les histogrammes de tailles qui précèdent ont été obtenus par analyse informatique des micrographies (excepté l'histogramme de la figure 1.12a, réalisé avec un compteur optique manuel). Pour l'analyse des particules, nous avons utilisé le logiciel du domaine public « UTHSCSA Image Tool » version 2.0 pour Microsoft Windows. Les filtrages par transformation de Fourier ont été réalisés grâce à « Scion Image » version bêta 3b pour Windows (logiciel du domaine public équivalent à NIH Image pour Macintosh).¹⁶ La procédure d'analyse des particules est décrite ci-dessous. Les commandes utilisées dans les logiciels sont indiquées entre parenthèses. Lorsque ce n'est pas précisé, la commande mentionnée correspond au logiciel « Image Tool ».

- 1) Numérisation de la micrographie.
- 2) Sélection d'une zone de l'image, caractéristique de l'échantillon et comportant un nombre N de particules suffisant. Pour les histogrammes présentés, $N > 400$. Dans le cas de l'histogramme de la figure 1.10d, $N = 1138$. Le fait d'avoir $N > \approx 1000$ permet d'approcher une distribution statistique gaussienne. D'autre part, la zone sélectionnée doit être bien contrastée et la luminosité du fond doit être relativement uniforme.
- 3) Eventuellement, filtrage de l'image pour uniformiser (i.e. « soustraire ») le fond. On peut utiliser un filtre numérique prédéfini (par ex. : *Process, Subtract background, 2D rolling ball* dans Scion Image ou *Filtre, Divers, Passe-haut* dans Adobe Photoshop 5.0) ou filtrer par Transformation de Fourier Rapide (algorithme *Fast Fourier Transform*, FFT). Dans ce dernier cas, la zone numérisée doit être un carré dont le côté comporte 2^n pixels, où n est un nombre entier (par ex. : 512×512 pixels). On commence par calculer la TF directe (dans Scion Image : *Process, FFT, FFT*), ensuite on supprime une petite zone au centre de l'image (i.e. les basses fréquences correspondant aux variations d'intensité du fond), et enfin on calcule la TF inverse (*Process, FFT, Inverse FFT*). Si la zone de coupure a été correctement choisie, on obtient une image dont la luminosité du fond est uniforme. On peut aussi appliquer un filtrage passe-bas (cette fois-ci en éliminant les parties externes de l'image obtenue par TF directe) si le bruit de fond est important.
- 4) Calibrage des distances, connaissant le grandissement G de l'image initiale et la résolution R de l'image numérisée (*Settings, Calibrate spatial measurements*). La longueur L sur l'image calibrée est donnée par : $L[\text{nm}] = L[\text{pixels}] \times 1.54 \times 10^7 / (G \times R[\text{pixels/pouce}])$.
- 5) Définition de l'aire minimale (en pixels) des particules à compter (*Settings, Preferences, Find objects, Minimum size*).

¹⁶ Les logiciels Image Tool et Scion Image sont téléchargeables sur Internet, respectivement aux adresses : <ftp://gold.fish.kagoshima-u.ac.jp/pub/Win/science/ImageTool/> et http://www.scioncorp.com/frames/fr_scion_products.htm

- 6) Identification des particules (*Analysis, Object analysis, Find objects, Manual*). Pour ce faire, l'image en dégradés de gris est transformée en image binaire (« seuillage » manuel). C'est le point délicat de la procédure : si le fond n'est pas suffisamment homogène, une partie du fond peut être sélectionnée lors du seuillage ou, au contraire, les particules peuvent être rognées. Après seuillage, chaque particule est numérotée et son contour est tracé sur l'image.
- 7) Choix des grandeurs à mesurer : diamètre, aire, périmètre, élongation, etc. (*Settings, Preferences, Object analysis*).
- 8) Analyse des particules (*Analysis, Object analysis, Analyse*). Les valeurs des grandeurs mesurées par le logiciel sont affichées dans un tableau.
- 9) Importation du fichier contenant les données dans un logiciel de traitement et de représentation graphique de données.

Les grandeurs qui nous ont principalement servi (et qui figurent dans le tableau 1.3) sont le *diamètre de F  ret* d et l'*aire* A des particules. Le diamètre de F  ret est défini comme le diamètre du cercle ayant la même aire que l'objet considéré ; *c'est ce que nous nommons « taille »*. Elle est calculée par : $d = (4A/\pi)^{1/2}$. L'écart-type de la distribution des diamètres, divisé par le diamètre moyen, donne la dispersion de taille. La somme des aires des particules, divisée par l'aire de l'image, donne la fraction d'aire de la surface de MgO couverte par le palladium, A_c . Pour ce dernier calcul, il est nécessaire de réitérer les opérations d'identification et d'analyse des particules (6 et 8), en incluant cette fois-ci les N_{bord} particules touchant les bords de l'image (*Settings, Preferences, Find objects, Include objects at edge of image*). Enfin, la densité surfacique d'agrégats est obtenue par : $n_s = (N + N_{\text{bord}}/2) / (\text{aire de l'image})$.

Remarquons que parfois les échantillons sont constitués de deux classes de particules : c'est le cas de l'échantillon LP12 (voir figure 1.12c) : une germination secondaire d'agrégats semble s'être produite après coalescence, donnant lieu à quelques particules très petites. Vu la faible aire exposée que présentent ces particules, on les a négligées lors du calcul de l'histogramme de tailles.

Un exemple d'analyse d'image est donné sur la figure 1.13b-e. Pour cet exemple à vocation pédagogique, il s'agit d'analyser uniquement 20 particules ! L'éclairage de l'image (b) est de plus en plus intense lorsqu'on se déplace du coin supérieur droit au coin inférieur gauche. L'image seuillée correspondante (c) n'est donc pas satisfaisante : certaines particules sont rognées et une partie du fond est sélectionnée. On réalise donc un filtrage passe-haut, qui aboutit à l'image (d) : le fond est uniforme et le contraste particules/fond est de bonne qualité. Le seuillage de cette image opère une sélection quasi parfaite des particules : image (e). Il ne reste plus qu'à les identifier (numérotation et tracé du contour des particules, image (d)) et à analyser leurs caractéristiques.

Application au calcul de l'aire de palladium exposée

Nous avons étudié l'influence de la forme des agrégats sur l'*aire de Pd exposée* $A_{\text{Pd}}^{\text{exp}}$, i.e. l'aire de la surface des agrégats. La connaissance de $A_{\text{Pd}}^{\text{exp}}$ est nécessaire pour pouvoir calibrer les vitesses de réaction et les taux de recouvrement (ou « recouvrements ») en adsorbats (voir chapitres suivants). Or, comme nous l'avons vu au paragraphe 1.4.2.1, si la

forme tridimensionnelle des agrégats a pu être déterminée dans certaines conditions d'élaboration, celle-ci n'est pas parfaitement connue dans toute la gamme de tailles d'agrégats. De plus, l'analyse morphologique des agrégats a été essentiellement réalisée sur ceux dont la forme approche celle du polyèdre de Wulff [58]. Nous avons donc envisagé plusieurs géométries d'agrégats, et calculé l'aire exposée correspondante. Nous avons considéré la demi-sphère (forme la plus simple et la plus facile à calculer), le demi-octaèdre tronqué au sommet, et l'octaèdre tronqué au sommet et à la base. C'est cette dernière forme qui ressemble le plus au polyèdre de la figure 1.11e, sauf que nous négligeons les facettes (100) latérales, dont l'extension est souvent faible (voir par ex. figure 1.10b).

Considérons un agrégat individuel, d'aire exposée A_i^{exp} . Dans le cas de la demi-sphère (DS) de rayon R, on a :

$$A_i^{\text{exp}}(\text{DS}) = 2\pi R^2 \quad (1.55)$$

Dans le cas du demi-octaèdre tronqué au sommet (DOTS) :

$$A_i^{\text{exp}}(\text{DOTS}) = \left(L - \frac{2h}{\tan \alpha} \right)^2 + 4 \left(L - \frac{h}{\tan \alpha} \right) \frac{h}{\sin \alpha} \quad (1.56)$$

où L est la longueur du côté de la base carrée (voir figure 1.11e), h la hauteur de l'agrégat, et α l'angle entre les facettes (111) et le plan de base ($\alpha=54.74^\circ$). Enfin, dans le cas de l'octaèdre tronqué au sommet et à la base (OTSB) :

$$A_i^{\text{exp}}(\text{OTSB}) = \left(L - \frac{2h_1}{\tan \alpha} \right)^2 + 4 \left(L - \frac{h_1}{\tan \alpha} \right) \frac{h_1}{\sin \alpha} + 4 \left(L - \frac{h_2}{\tan \alpha} \right) \frac{h_2}{\sin \alpha} \quad (1.57)$$

où h_1 et h_2 sont respectivement les hauteurs supérieure et inférieure de l'octaèdre.

Si l'on fait l'approximation que la forme et la taille des agrégats sont constantes, l'aire exposée totale est égale à l'aire exposée individuelle multipliée par le nombre d'agrégats. La longueur L est reliée au diamètre de Férét d (taille moyenne) par : $L=d(\pi/4)^{1/2}$. Les hauteurs sont déduites de L par : $h/L=0.44$ (DOTS, voir réf.[62]), $h_1/L=0.47$ et $h_2/L=0.21$ (OTSB, voir réf.[58]). Concernant la demi-sphère, on a évidemment : $h=R=d/2$. Nous avons regroupé les valeurs numériques des aires exposées relatives à trois échantillons-type (LP12, LP14 et LP16, voir tableau 1.3) dans le tableau 1.4. Les aires ont été multipliées par la densité surfacique d'agrégats n_s , si bien que A_{pd}^{exp} désigne à présent l'aire de la surface des agrégats rapportée à l'aire de la surface de l'échantillon (grandeur sans dimension).

On observe la hiérarchie suivante, concernant l'effet de la géométrie sur la valeur de l'aire exposée : $\text{DOTS} < \text{DS} < \text{OTSB}$. On a porté en gras les valeurs semblant les plus réalistes au vu des observations en microscopie. Si, comme on l'a vu, les gros agrégats adoptent une forme d'OTSB ($h_1/L=0.47$ et $h_2/L=0.21$) et les petits agrégats une forme de DOTS ($h_1/L=h/L=0.44$ et $h_2/L=0$), les agrégats de taille moyenne doivent avoir une forme intermédiaire (i.e. $0 < h_2/h_1 < 0.21/0.47$). C'est pourquoi, pour ces derniers, la demi-sphère semble être une bonne approximation.

aire de Pd exposée \searrow	<i>LP12</i> ¹⁷ (<i>d</i> =15.6 nm)	<i>LP14</i> (<i>d</i> =6.9 nm)	<i>LP16</i> (<i>d</i> =2.8 nm)
<i>demi-sphère</i>	96 %	62 %	22 %
<i>demi-octaèdre tronqué au sommet</i>	82 %	47 %	17 %
<i>octaèdre tronqué au sommet et à la base</i>	120 %	73 %	26 %

tableau 1.4 : Valeur de l'aire de Pd exposée pour trois géométries d'agrégats distinctes et trois échantillons différents (LP12 : $d=15.6$ nm, $n_s=2.8 \times 10^{11}$ cm⁻², $A_c=48\%$; LP14 : $d=6.9$ nm, $n_s=7.8 \times 10^{11}$ cm⁻², $A_c=31\%$; LP16 : $d=2.8$ nm, $n_s=1.7 \times 10^{12}$ cm⁻², $A_c=11\%$). Les valeurs en gras sont les plus probables d'après les observations en MET.

Au vu de ces résultats, et étant données les incertitudes sur les formes des agrégats et sur la mesure de l'aire exposée, nous avons choisi d'opter pour la forme hémisphérique, qui est un bon compromis entre le DOTS et l'OTSB. Ainsi, si un effet de taille existe (que ce soit dans les vitesses de réaction ou dans les recouvrements en adsorbats), il s'agira toujours d'un effet de taille minimal. En effet, en ce qui concerne par exemple les catalyseurs LP12 et LP16 du tableau 1.4, nous verrons au chapitre 3 que l'on obtient : $v_{CO_2}/A_{Pd}^{exp}(LP12) < v_{CO_2}/A_{Pd}^{exp}(LP16)$, où v_{CO_2} est la vitesse de production de CO₂ lors de la réaction CO+NO. Or si l'on avait pris, au lieu de 96% et 22%, les valeurs de 120% et 17% pour A_{Pd}^{exp} , cette différence de réactivité serait encore accrue. En choisissant la forme hémisphérique, on ne risque donc pas d'observer un effet de taille dû à une erreur de calibrage des vitesses. En fait, d'après le tableau 1.4, l'erreur maximale que nous puissions commettre sur l'aire exposée est de 23%, ce qui est largement inférieur à l'amplitude des effets de taille que nous montrerons dans les chapitres suivants. Remarquons enfin que, dans le cas de la demi-sphère, l'aire exposée s'obtient simplement par : $A_{Pd}^{exp}=2A_c$, où A_c est la fraction d'aire couverte par le Pd, dont les valeurs pour chaque échantillon figurent dans le tableau 1.3.

¹⁷ Dans le cas de LP12 (dépôt de longue durée), les agrégats carrés coexistent avec un grand nombre d'agrégats allongés, de plus grande taille. Les hauteurs calculées à partir d'un L moyenné sur tous les agrégats seraient surestimées, puisque les valeurs des rapports h/L , h_1/L et h_2/L ne sont valables que pour les agrégats carrés. Aussi avons-nous calculé les hauteurs à partir d'une valeur de L moyennée sur les agrégats carrés uniquement. La taille moyenne de ces agrégats est de 12.0 nm (à comparer à $d=15.6$ nm pour l'ensemble des agrégats).

2 ADSORPTION DU MONOXYDE D'AZOTE

Article correspondant à ce chapitre : référence [69], « Molecular beam study of the adsorption and dissociation of NO on Pd clusters supported on MgO(100) ».

2.1 Introduction

2.1.1 L'adsorption du NO sur les surfaces de monocristaux

L'adsorption du monoxyde d'azote sur des surfaces de métaux de transition a fait l'objet de nombreuses études. D'une part, c'est un système modèle pour comprendre l'influence de la structure de surface sur la chimie des molécules adsorbées. D'autre part, l'adsorption du NO est une des étapes de la réaction $\text{CO} + \text{NO}$, qui est une réaction importante pour limiter la pollution atmosphérique (c.f. chapitre 3).

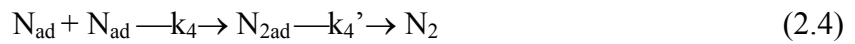
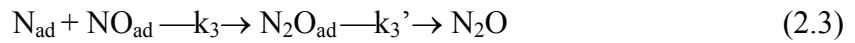
La liaison de chimisorption peut être décrite par un mécanisme « donneur-accepteur » (modèle de Blyholder [70]) : il y a transfert électronique du niveau moléculaire 5σ vers les orbitales d vides du métal et rétro-donation d'électrons d du métal vers le niveau moléculaire $2\pi^*$. NO est lié à la surface par l'atome d'azote, la molécule s'orientant perpendiculairement à la surface. La structure électronique de NO est semblable à celle de CO, sauf que NO comporte un électron additionnel dans le niveau antiliant $2\pi^*$. Cela aboutit à une barrière énergétique de dissociation du NO inférieure à celle du CO.

Le palladium constitue un métal intéressant car il se situe à la frontière entre les métaux qui dissocient le NO à température ambiante (Co, Ni, Rh, Ir, etc.) et ceux qui l'adsorbent à l'état moléculaire (Pt, Cu, Ag, etc.). C'est pourquoi l'étude du degré de dissociation du NO en fonction de la structure de surface (surfaces compactes, surfaces à marches, agrégats) a suscité beaucoup d'intérêt.

Conrad *et al.* [71] furent les premiers à s'intéresser au système NO/Pd. Par diffraction d'électrons lents (LEED) et désorption thermique programmée (TPD) sur Pd(111), ils observent des structures de coadsorption ordonnées à basse température : 2×2 (pic de TPD à 257 K) et $c(4 \times 2)$ (pic à 285 K), et une structure désordonnée au-dessus de la température ambiante (pic à 510 K). L'adsorption du NO sur Pd(111) est trouvée principalement moléculaire.

Plus tard, l'étude de Davies et Lambert [72] sur la surface à marches Pd(331) fait apparaître l'importance de la structure : ici, la thermo-désorption de NO s'accompagne de celle de N_2 et N_2O (pics à ≈ 550 K), qui sont issus de la dissociation du NO. O_2 et NO_2 ne sont jamais observés. De plus, le recouvrement de la surface influe sur le taux de dissociation de NO et sur la sélectivité vis-à-vis de N_2 ou N_2O . Ainsi, à faible recouvrement, la dissociation est importante et la désorption de N_2 majoritaire (en quantité désorbées, $\text{N}_2/\text{NO}=0.3$ et $\text{N}_2\text{O}/\text{NO}=0.025$ pour 0.05 Langmuir de NO). A recouvrement intermédiaire, les quantités de

N_2 et N_2O désorbées sont voisines ($N_2/NO \approx N_2O/NO \approx 0.12$ pour 0.2 L de NO). Enfin, à recouvrement de saturation, la dissociation est faible ($N_2/NO = 0.01$ et $N_2O/NO = 0.02$ pour 1 L de NO). La variation du taux de dissociation en fonction du recouvrement se comprend facilement : pour se dissocier, la molécule doit se placer parallèlement à la surface, dans une configuration où les atomes d'azote et d'oxygène sont tous-deux liés à la surface. Ce processus requiert donc un site adjacent vacant. L'analyse de la surface par spectroscopie d'électrons Auger, après les thermo-désorptions (jusqu'à 750 K), révèle l'absence d'azote adsorbé et la présence d'oxygène atomique. Il s'ensuit finalement le mécanisme suivant, pour l'interaction NO-Pd(331) :



où l'indice « ad » désigne les molécules adsorbées. Les constantes de vitesse associées aux étapes (3') et (4') sont telles que : $k_3' \gg k_3$ et $k_4' \gg k_4$, i.e. les molécules N_2O et N_2 sont faiblement liées à la surface.

Les travaux de Schmick et Wassmuth [73] apportent des précisions sur la cinétique d'adsorption et les sites mis en jeu sur Pd(111) à marches (Pd(S)-[16(111)×(001)]). Le coefficient de collage initial de NO (i.e. probabilité de chimisorption des molécules incidentes à recouvrement nul) est de 1, indépendamment de la température, et la chimisorption se fait *via* un état précurseur (i.e. physisorbé). La dissociation du NO se produit sur les marches, l'atome d'oxygène passivant le site de marche. En outre, il est possible d'inhiber la dissociation en pré-adsorbant une faible quantité d'oxygène sur la surface. Cependant les adatoms d'oxygène résultant de la dissociation de NO et de O_2 semblent chimiquement distincts : la recombinaison $N_{ad} + O_{ad} \rightarrow NO$ est négligeable à partir de NO pré-dissocié, alors qu'elle est possible dans le cas de la pré-dissociation de NO *et* de O_2 . La fraction de molécules de NO dissociées au cours d'une thermo-désorption varie de 75% pour un recouvrement initial de 0.05 monocouche à 10% pour un recouvrement de 0.5 (saturation). La barrière énergétique de dissociation est de 28 kcal/mol, soit 5.4 fois moins élevée qu'à l'état gazeux. L'énergie de désorption de NO moléculaire est de 35 kcal/mol à faible recouvrement. Au-delà d'un recouvrement de 0.05, cette énergie décroît linéairement, du fait de l'existence d'interactions latérales répulsives entre adsorbats premiers voisins : l'énergie de désorption est de 18 kcal/mol pour un recouvrement de 0.25.

Ramsier *et al.* [74] ont réalisé une étude comparée très détaillée des surfaces Pd(111) et Pd(112) (i.e. Pd(S)-[3(111)×(001)]) concernant l'adsorption du NO, au moyen de trois techniques complémentaires : TPD, spectroscopie de perte d'énergie d'électrons à haute résolution (HREELS), et désorption d'ions stimulée par des électrons résolue angulairement

(ESDIAD). L'adsorption de NO est moléculaire sur les deux surfaces au-dessous de 373 K. Sur Pd(112), l'adsorption a d'abord lieu sur les terrasses (111), alors que les marches (001) ne sont peuplées qu'à fort recouvrement, ce qui signifie que la liaison NO-Pd est plus forte sur les terrasses. En chauffant, de grandes quantités de N₂ et N₂O (N₂/NO ≈ 50% et N₂O/NO ≈ 20% à faible recouvrement) sont désorbées de Pd(112) dans la gamme 450-550 K. Le taux de dissociation diminue lorsque le recouvrement augmente. Sur Pd(111), la dissociation est faible, et est attribuée aux défauts de surface. La formation d'oxygène (issu de la dissociation du NO) en « subsurface » (i.e. sous la première couche atomique de palladium) est observée sur Pd(112) uniquement, alors que pour les deux surfaces, l'oxygène est dissous dans le volume au-delà de 550 K.

Enfin, Sharpe et Bowker [75] ont observé, par une technique de jet moléculaire sur Pd(110), que l'oxygène issu de la dissociation du NO (qui a lieu au-delà de 420 K) empoisonnait la surface (il ne se désorbe qu'à 790 K), empêchant l'adsorption ultérieure, et donc la dissociation. Cependant, la surface peut être nettoyée au moyen d'hydrogène ou de CO à basse pression. Le rapport des quantités de produits de dissociation, N₂/N₂O, décroît lorsque la température augmente, du fait de la diminution du temps de séjour de NO sur la surface. Les auteurs mentionnent une influence de la reconstruction de la surface induite par l'adsorption du NO (reconstruction 1×3, « à rangée manquante ») sur la vitesse de chimisorption et sur le taux de recouvrement à saturation.

2.1.2 L'adsorption du NO sur les catalyseurs modèles supportés

Il existe peu d'études concernant l'adsorption du NO et la réaction CO+NO sur des agrégats de Pd supportés sur des oxydes non (ou peu) réactifs.

Cordatos *et al.* [19] se sont intéressés au système Pd/ α -Al₂O₃(0001) par TPD. Lorsque la taille des agrégats diminue, une plus grande fraction de molécules NO se dissocie durant la thermo-désorption. Tandis que les aires des pics de N₂O et de N₂ à 550 K diminuent lorsque la taille décroît, un épaulement du pic de N₂ se forme dans la gamme 550-700 K. Dans le cas des plus petits agrégats (≈1.6 nm), la dissociation est quasi totale, il n'y a pas formation de N₂O, et seul un pic N₂ à haute température est observé. Les auteurs affirment que la vitesse de formation de N₂ est limitée par la vitesse de dissociation de NO, et non par la vitesse de recombinaison des adatoms d'azote, ce qui est aussi la conclusion de Sharpe et Bowker sur Pd(110) [75]. Ils en déduisent que la dissociation sur les petites particules a lieu à plus haute température (là où est détecté le pic de N₂), et donc à une vitesse plus faible. Cela semble contradictoire avec le fait que ces particules sont les plus dissociantes. Une autre limitation de cette étude est la faible caractérisation des agrégats. En effet, ces derniers sont caractérisés par spectroscopie Auger, et leur taille est déterminée par TPD de CO, en supposant que la densité d'agrégats ne dépend pas du nombre d'atomes déposés (ce qui est faux en général). Ces méthodes sont beaucoup moins précises que la microscopie.

Deux autres études ont été menées dans l'équipe de D.W. Goodman, également par TPD, sur Pd/SiO₂ [20] et Pd/Al₂O₃ [34]. Dans la première étude (Pd supporté sur silice), la structure de la surface des agrégats a été analysée par spectroscopie d'absorption infrarouge en réflexion (IRAS) en chimisorbant du CO. La comparaison des fréquences de vibration de la

liaison C-O avec les fréquences mesurées sur palladium massif montre que les gros agrégats (diamètre $d \approx 25$ nm) sont essentiellement constitués de facettes (111) et (100), alors que sur les petits agrégats ($d \approx 3$ nm), les sites d'arêtes et de défauts deviennent majoritaires.

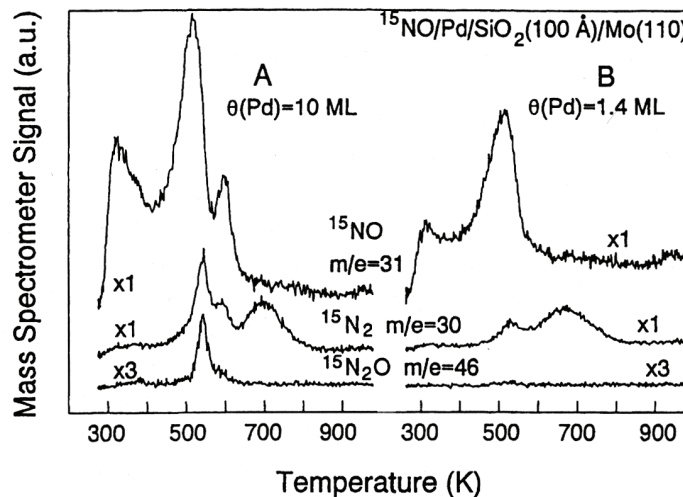


figure 2.1 : Courbes de TPD pour NO/Pd/SiO₂. ¹⁵NO est pré-adsorbé à 290 K à saturation. Taille des agrégats : (A) $d \approx 25$ nm, (B) $d \approx 3$ nm (réf. [20] p.33).

Comme on le voit sur la figure 2.1, à partir d'une exposition de NO à saturation à température ambiante sur les gros agrégats, trois pics de TPD sont enregistrés pour NO à 315, 515 et 595 K ; N₂ apparaît à 595 et 690 K, et N₂O à 545 K. Sur les petits agrégats, comme dans l'étude précédente, N₂O n'est pas produit ; NO se désorbe à 310 et 515 K, N₂ à 530 et 670 K. L'absence de pic NO à haute température est corrélée avec l'absence de N₂O, ce qui est logique au vu du mécanisme de formation de N₂O (équation (2.3)). Le rapport des quantités désorbées, N₂/NO, passe de $\approx 20\%$ sur les gros agrégats à $\approx 50\%$ sur les petits, suggérant, pour ces derniers, une plus forte capacité de dissociation. L'oxygène ne se désorbant pas en deçà de 1250 K, température à laquelle des atomes de palladium commencent à se désorber, on peut considérer que l'oxygène issu de la dissociation du NO s'est dissous dans le volume des particules. La seconde étude (Pd supporté sur alumine, et surfaces de Pd étendues (111) et (100)) confirme globalement les résultats précédents : plus la surface est ouverte ou plus les agrégats sont petits, plus forte est la dissociation du NO. De plus, deux pics de N₂ sont observés en TPD. Plus les agrégats sont petits, et plus l'aire relative du pic à haute température est importante, ce qui signifie que les petits agrégats stabilisent plus facilement l'azote atomique. Cette observation s'expliquerait par le fait que les sites de faible coordinence (arêtes), dont la proportion est plus élevée sur les petites particules, chimisorberaient plus fortement les adatoms d'azote.

Comme on peut le constater, les phénomènes observés sur les agrégats et sur les surfaces de monocristaux sont qualitativement similaires. Les études sur les catalyseurs modèles se sont surtout focalisées sur l'effet de la taille des agrégats sur leur aptitude à dissocier le NO, essentiellement par des techniques de désorption thermique. Ces dernières comportent plusieurs inconvénients : (a) la structure des agrégats peut être modifiée durant le chauffage,

et donc biaiser l'analyse du lien entre réactivité et structure ; (b) les mécanismes sont difficilement identifiables, car le pic de TPD résulte d'une multitude de processus ayant lieu dans une large gamme de températures. Ainsi, par exemple, la détection d'un pic d'azote à une température T_{N_2} supérieure à la température d'adsorption T_{ads} ne permet pas de savoir si le NO s'est dissocié à T_{N_2} , ou si c'est uniquement la désorption associative des N_{ad} qui s'est produite à T_{N_2} (le NO s'étant dissocié entre T_{ads} et T_{N_2}).

Comme nous le verrons, notre méthode de jet moléculaire, qui est isotherme, permet d'analyser plus précisément la cinétique des phénomènes (dissociation, désorption, etc.). De plus, nous nous intéresserons tout particulièrement au rôle joué par le support des agrégats dans le processus d'adsorption du NO.

2.2 Adsorption de NO sur MgO

Avant de nous intéresser à l'interaction entre la molécule NO et le palladium, nous avons voulu vérifier l'inactivité chimique du support de MgO, i.e. son incapacité à chimisorber ou dissocier le NO. Dans le cas contraire, l'interprétation des données sur le catalyseur supporté serait plus difficile.

Ensuite, la détection angulaire du flux de NO (réfléchi ou désorbé) renvoyé par le support permet d'obtenir la probabilité d'adsorption (physique) du NO sur le MgO et d'observer l'influence de la préparation de la surface.

2.2.1 Cinétique d'adsorption

Dans les expériences de la figure 2.2, l'échantillon de MgO(100) est placé face au spectromètre de masse ($\theta=0$). Tandis qu'une impulsion de NO est envoyée sur l'échantillon, on enregistre les signaux de NO et des gaz qui pourraient être produits par combinaison des fragments issus de la dissociation du NO. A l'ouverture du jet de NO, le signal de NO augmente instantanément (i.e. dans un délai inférieur ou égal au délai d'obturation du jet, $\tau_{obt}=20$ ms) et reste constant (i.e. son amplitude de variation est inférieure ou égale à l'amplitude du bruit), jusqu'à la fermeture du jet. Le signal revient alors instantanément à sa valeur initiale (signal de NO isotrope dans l'enceinte). L'absence de cinétique observable (i.e. de constante de temps $>\sim 1$ sec.) exclut la possibilité d'une chimisorption de NO sur MgO. En effet, le processus a un temps caractéristique au moins inférieur à τ_{obt} à température ambiante (cas extrême), ce qui correspond, pour l'énergie d'adsorption, à : $E_{ads}^{NO/MgO} \leq 15$ kcal/mol (en prenant $\tau^{-1} = v_{ads} \times \exp(-E_{ads}/k_B T_s)$ et $v_{ads} = 1 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$). En effet, Wichtendahl *et al.* obtiennent, par désorption thermique programmée, une énergie d'adsorption de NO sur MgO égale à 5.1 kcal/mol [76]. Une valeur aussi faible de l'énergie ne peut caractériser un processus de chimisorption. De plus, l'absence de gaz produits tels que N_2 , N_2O , O_2 , NO_2 , etc., écarte l'éventualité d'une adsorption dissociative.

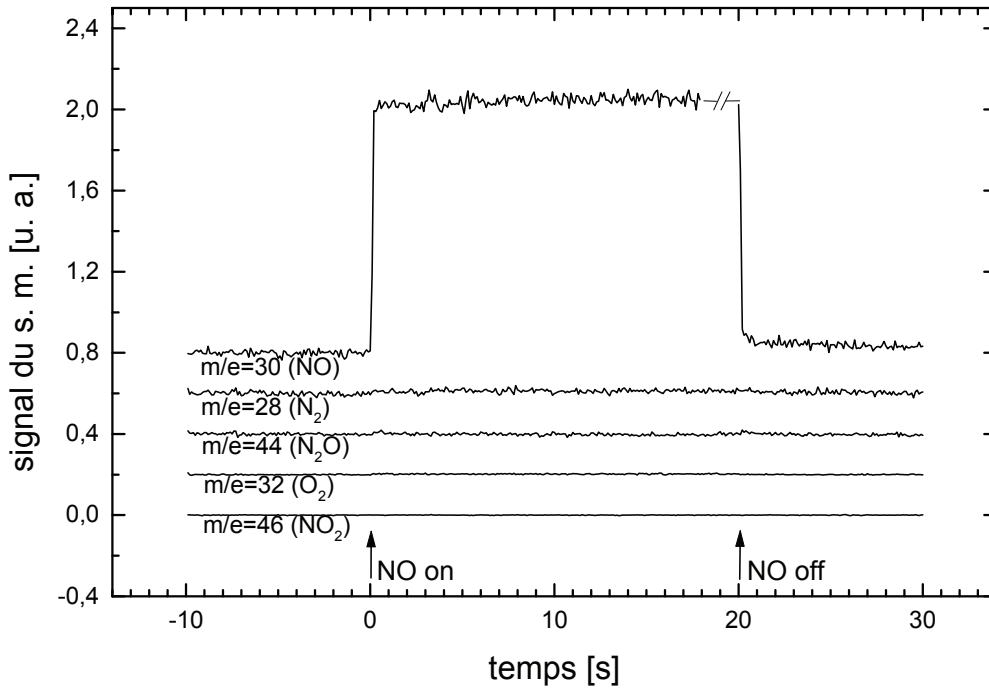


figure 2.2 : Evolution des signaux de NO, N₂, N₂O, O₂ et NO₂ lors d'une impulsion de NO sur une surface de MgO(100) clivée à l'air. T_s= 232°C. Le signal de NO ayant été acquis sur une durée plus longue que les autres signaux, une partie du signal de NO est tronquée par souci de lisibilité. Les signaux ont été décalés verticalement pour la même raison. Le début et la fin de l'impulsion sont indiqués par des flèches.

2.2.2 Distribution angulaire

Cette étude va permettre de répondre, au moins partiellement, à la question : « quel a été le parcours des molécules de NO constituant le flux détecté, représenté par l'impulsion rectangulaire de la figure 2.2 ? »

2.2.2.1 MgO(100) clivé sous ultravide

Pour estimer la probabilité qu'une molécule NO frappant la surface de s'y physisorber, il est nécessaire de disposer d'une surface de MgO dont la structure est la plus parfaite possible : c'est le rôle du clivage sous ultravide.

La figure 2.3 est une représentation en coordonnées polaires de l'intensité du signal de NO (analogue au signal de NO de la figure 2.2) en fonction de l'angle de détection θ . Cette distribution angulaire peut se décomposer en :

$$S_{\text{NO/MgO}}^{\text{dét}}(\theta, \varphi) = s_1 \cos \theta + s_2(\varphi) \cos^n(\theta - \theta_d) \quad (2.6)$$

où s_1 et s_2 sont des préfacteurs (constants par rapport à θ), θ l'angle polaire de détection (dont l'origine, $\theta=0$, correspond à la détection normale à la surface) et φ l'angle azimutal (dans toutes nos expériences : $\varphi=\text{Cte}=0$). Le terme en $\cos(\theta)$ correspond à la réémission diffuse des molécules, et le terme en $\cos^n(\theta-\theta_d)$ à la réémission selon un lobe de réflexion spéculaire

(quasi élastique). θ_d est l'angle de réflexion spéculaire, n un exposant rendant compte de la forme du lobe.

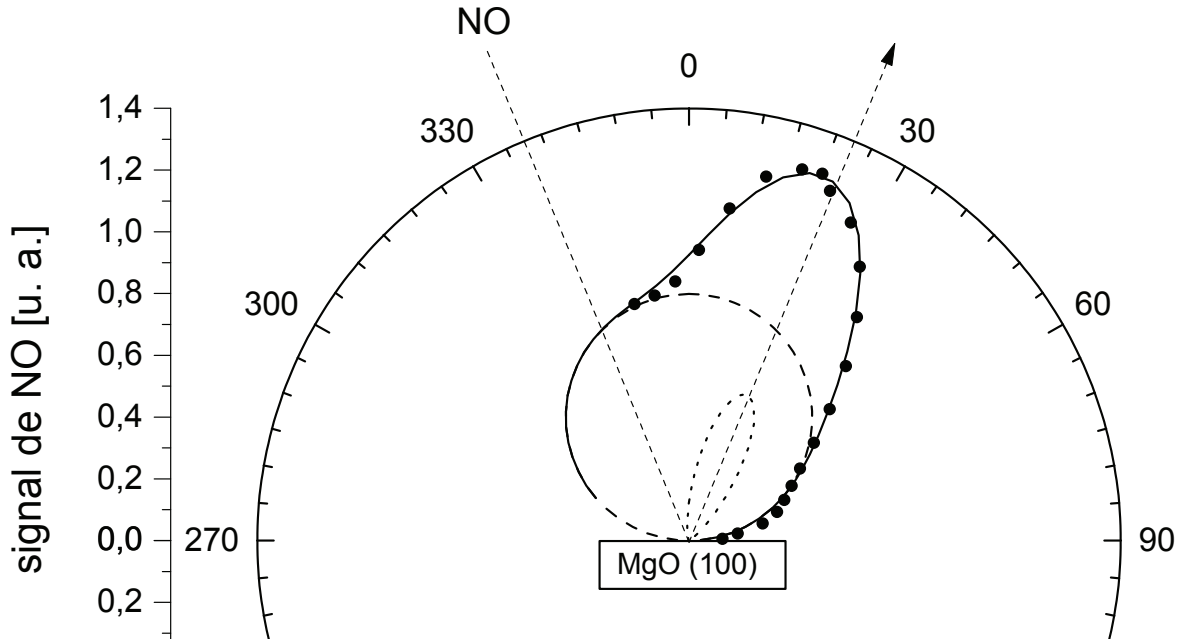


figure 2.3 : Flux de NO réémis par une surface (100) de MgO clivée sous ultraviolette. $T_s=27^\circ\text{C}$. La mesure angulaire se fait dans le plan défini par l'axe du jet moléculaire et la normale à la surface (i.e. $\varphi=0$). Les directions incidente et spéculaire du jet sont représentées.¹⁸ La courbe en trait plein est issue du meilleur ajustement des points expérimentaux. Les courbes en tirets et en pointillés représentent respectivement la composante diffuse et la composante spéculaire de cet ajustement (voir texte).

Nous allons utiliser l'analyse faite au paragraphe 1.3.2.1 dans le cas de Pd/MgO. Cependant, dans le cas de NO/MgO, les temps caractéristiques associés aux processus mis en jeu sont tels qu'à notre échelle de temps, l'équilibre entre flux incident et flux réémis est toujours atteint. Le flux correspondant au signal de l'équation précédente, par unité d'angle solide et émis dans la direction (θ, φ) , est donc :

$$\Phi_{\text{NO/MgO}}(\theta, \varphi) = \frac{S_1}{\pi B_{\text{NO}}} \cos \theta + f(\theta, \varphi) \quad (2.7)$$

où B_{NO} est la constante d'appareil définie par l'équation (1.11) et $f(\theta, \varphi)$ une fonction décrivant le lobe spéculaire correspondant au flux réel. En effet, la détection se faisant selon un certain angle solide, la composante spéculaire de la distribution angulaire détectée, $s(\theta, \varphi)$, représentée figure 2.3, diffère de la composante spéculaire de la distribution réelle des flux réémis $\Phi(\theta, \varphi)$, contrairement à la composante en cosinus, qui est conservée. Le calcul de

¹⁸ Du fait de la géométrie du dispositif expérimental (voir figure 1.2), la configuration de la figure 2.4 (concernant la position du jet par rapport à la surface de l'échantillon) n'est réalisée que dans un seul cas (cas où $\theta=\theta_i=22.5^\circ$). Dans le cas de tous les autres points expérimentaux, seul l'angle de détection θ est correct, l'angle d'incidence effectif étant donné par : $\theta_i=45^\circ-\theta$.

$\Phi(\theta, \varphi)$ à partir de $s(\theta, \varphi)$ nous semble hasardeux, d'autant plus que dans notre dispositif, c'est l'échantillon et non le détecteur qui tourne. On se contentera donc d'admettre que $f(\theta, \varphi)$ est une fonction en $\cos^m(\theta - \theta_d)$, avec $m < n$ (i.e. notre configuration géométrique rétrécit le lobe réel [77]). En outre, insistons sur le fait que cette formulation en puissance de cosinus n'a *a priori* rien de physique ; elle est purement empirique et nous permet d'extraire la composante en cosinus, qui elle a un sens physique.

Si l'on note α la probabilité de réémission en cosinus, on obtient, toujours d'après l'analyse du paragraphe 1.3.2.1 :

$$\alpha \equiv \frac{F_{\text{NO/MgO}}^{\text{réém cos}}}{F_{\text{NO}}^{\text{inc}}} = \frac{s_1}{B_{\text{NO}} F_{\text{NO}}^{\text{inc}}} \quad (2.8)$$

où $F_{\text{NO}}^{\text{inc}}$ est le flux de NO incident. Si nous supposons que le terme en cosinus n'est dû qu'à l'adsorption-désorption et non à une éventuelle réflexion diffuse sur des défauts de la surface, le coefficient α représente la probabilité d'adsorption (physisorption) de NO sur MgO :

$$\alpha = \alpha_{\text{NO/MgO}} \quad (2.9)$$

Cette hypothèse est raisonnable vu la faible quantité de défauts présents sur une surface de MgO clivée sous ultravide. En effet, l'analyse des résultats de Duriez *et al.* [67] obtenus par diffraction d'atomes d'hélium sur MgO(100) (réflexion diffuse par les défauts ponctuels et les marches) et microscopie électronique en transmission sur Pd/MgO(100) (décoration des marches de MgO par le Pd) permettent d'évaluer la quantité de défauts à $\approx 0.4\%$ de la surface.

Ainsi une molécule de NO arrivant sur la surface peut : (a) soit s'y physisorber avec une probabilité $\alpha_{\text{NO/MgO}}$ puis désorber selon une loi de Lambert (dans un délai inférieur à l'échelle temporelle de nos mesures) : terme en cosinus, (b) soit être réfléchi spéculairement par la surface : terme en lobe.

Grâce à l'ajustement numérique des données de la figure 2.3 avec l'expression (2.6), on obtient :

$$n = 19 \pm 3 \quad (2.10)$$

et :

$$\theta_d = 21.6 \pm 0.6^\circ \quad (2.11)$$

La probabilité d'adsorption est obtenue en utilisant l'équation (2.8), sachant que le terme $B_{\text{NO}} F_{\text{NO}}^{\text{inc}}$ est le préfacteur de la distribution en cosinus mesurée sur une plaque inerte (équation (1.16)) :

$$\boxed{\alpha_{\text{NO/MgO}} = 0.56 \pm 0.03} \quad (2.12)$$

Nous ne nous attarderons pas sur les deux premières valeurs pour les raisons suivantes. Comme on l'a vu, l'exposant n est fortement influencé par la méthode utilisée, i.e. rotation du spectromètre ou, comme ici, rotation de l'échantillon. L'angle de diffusion θ_d peut ici être considéré comme égal à l'angle spéculaire (22.5°), dans la limite de l'erreur expérimentale sur le positionnement de l'échantillon. Ces deux grandeurs dépendent notamment de la nature et

de la température des molécules incidentes et de la surface. Pour une exploration plus complète de l'influence des paramètres précédents, on pourra se référer à la théorie du « cube mou » [78], ou éventuellement à des théories plus sophistiquées [79].

Il est intéressant de comparer la valeur précédente à la probabilité d'adsorption de CO sur MgO(100), obtenue dans les mêmes conditions expérimentales, mais comme résultat d'un ajustement numérique des données de probabilité globale d'adsorption CO/Pd, à l'aide d'un modèle rendant compte de la diffusion des molécules sur le substrat (voir paragraphe 2.3.2) : $\alpha_{\text{CO/MgO}} = 0.50 \pm 0.05$ [40]. Cette valeur, bien que proche de celle de $\alpha_{\text{NO/MgO}}$, est néanmoins inférieure de 11%. Cela peut se comprendre qualitativement sachant que α est une fonction croissante de l'énergie d'adsorption et que les énergies d'adsorption de CO et de NO sur MgO(100) clivé sous vide ont été trouvées respectivement égales à 3.2 et 5.1 kcal/mol par Wichtendahl *et al.* grâce à des expériences de désorption thermique programmée [76].

Notons que la valeur de $\alpha_{\text{NO/MgO}}$ a été déterminée à température ambiante. Cependant on ne s'attend pas à une variation importante dans la gamme de températures [T.A.-450°C], ce qui sera confirmé au paragraphe 2.3.2.

2.2.2.2 MgO(100) clivé à l'air

A présent nous nous intéressons au cas d'une face (100) de MgO clivée à l'air et nettoyée *in situ*. Cette étude est importante car c'est ce type de substrat, qui comporte beaucoup plus de sites de nucléation qu'une face de clivage créée sous ultravide, que nous avons utilisé dans les expériences décrites dans ce chapitre et dans le chapitre 3.

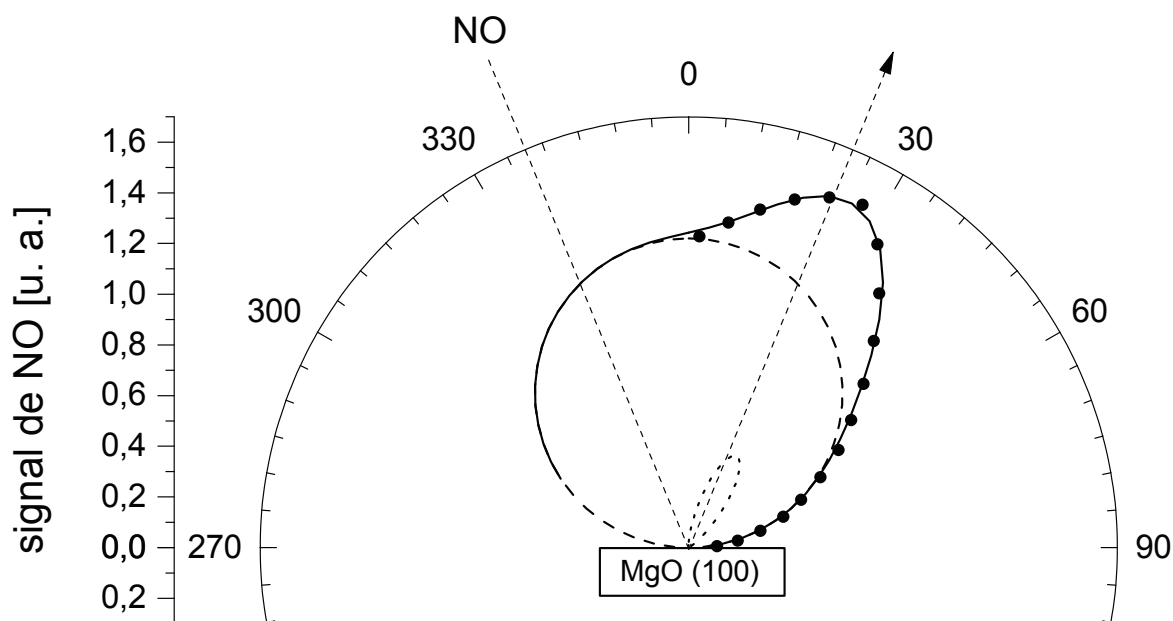


figure 2.4 : Flux de NO réémis par une surface (100) de MgO clivée à l'air. $T_s = 232^\circ\text{C}$. Mêmes commentaires que pour la figure 2.3.

La figure 2.4 représente, comme précédemment, l'intensité du signal de NO en fonction de l'angle de détection, dans le plan d'incidence du jet de NO. Par rapport à la figure 2.3, on

constate une nette atténuation du lobe de réflexion spéculaire au profit de la composante en cosinus. De façon analogue à l'étude précédente, on a :

$$s_{\text{NO/MgO}}^{\text{dét}}(\theta, \varphi) = B_{\text{NO}} F_{\text{NO}}^{\text{inc}} \beta \cos \theta + s_2(\varphi) \cos^n(\theta - \theta_d) \quad (2.13)$$

Tel que nous l'avons défini, β représente la probabilité pour qu'une molécule NO frappant la surface ne soit pas réfléchié spéculairement, c'est-à-dire qu'elle soit physisorbée (puis désorbée) ou réfléchié de façon diffuse. En effet, contrairement au cas précédent, la réflexion diffuse sur les défauts de surface intervient. β n'est donc pas une probabilité d'adsorption. L'ajustement numérique donne :

$$n = 24 \pm 3 \quad (2.14)$$

$$\theta_d = 27.8 \pm 0.4^\circ \quad (2.15)$$

$$\beta = 0.85 \pm 0.03 \quad (2.16)$$

A partir des expressions (2.12) et (2.16), on obtient la probabilité de réflexion diffuse :

$$\beta - \alpha_{\text{NO/MgO}} \approx 0.3 \quad (2.17)$$

Cette valeur élevée témoigne de la grande quantité de défauts présents sur une surface clivée *ex situ*. En effet, des expériences de diffraction d'atomes d'hélium et de microscopie électronique en transmission, précédemment réalisées dans notre équipe, respectivement avant et après la croissance de Pd sur un clivage de MgO(100) à l'air, montrent une multiplication par 2.2 de la composante diffuse du signal d'He et une multiplication par ≈ 10 de la densité surfacique d'agrégats à saturation par rapport au clivage sous ultravide. Cela implique un taux de défauts d'environ 4% [67]. Cependant, sans connaître la section efficace de réflexion diffuse de NO sur MgO, il est impossible de comparer le taux de défauts et la probabilité de réflexion diffuse. De plus, la qualité structurale de la surface clivée dépend de l'échantillon (lot) et des conditions de clivage (humidité, etc.). La probabilité de réflexion diffuse peut donc varier d'un échantillon à l'autre.

Remarque : Il n'est pas exclu que la probabilité de physisorption augmente *sur les défauts*. Cependant, étant donnée la faible quantité de défauts présents, cette augmentation devrait avoir un effet négligeable sur la probabilité *globale* de physisorption NO/MgO.

2.3 Adsorption de NO sur Pd/MgO

2.3.1 Cinétique d'adsorption

2.3.1.1 Adsorption initiale

Immédiatement après le dépôt, la surface des agrégats de Pd est chimiquement pure : elle ne contient aucun adsorbat. La première exposition au jet de NO de cet échantillon « frais » revêt donc une importance particulière. En effet, l'exposition de la surface au NO pourrait

conduire, aux températures où nous travaillons ($100 < T_s < 450^\circ\text{C}$), à des irréversibilités telles que : (a) l'adsorption irréversible de NO moléculaire, (b) la dissociation de NO (adsorption dissociative directe de NO ou dissociation de NO_{ad}), conduisant à O_{ad} irréversiblement adsorbé et/ou N_{ad} irréversiblement adsorbé. Dans les deux cas une adsorption ultérieure de NO conduirait à un signal d'adsorption-désorption distinct du tout premier signal. C'est ce que nous observons sur la figure 2.5, qui représente le signal de réémission de NO lors des premières expositions d'un échantillon de Pd/MgO.

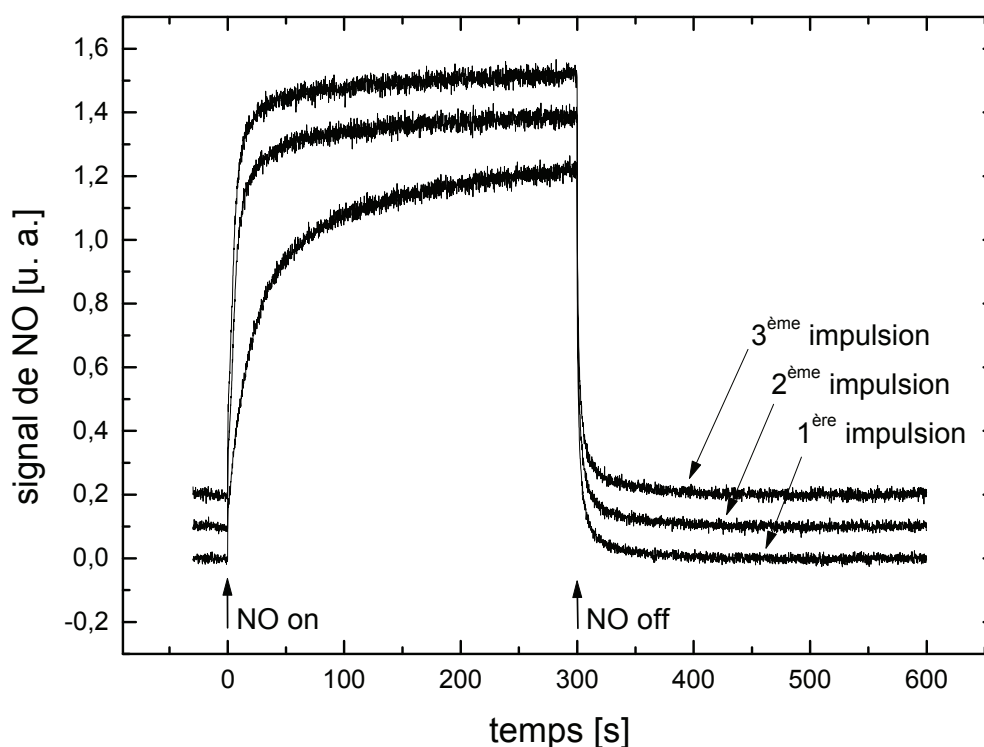


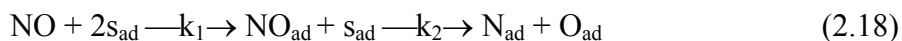
figure 2.5 : Signaux d'adsorption-désorption de NO obtenus lors de trois impulsions successives sur un échantillon de Pd/MgO frais, de caractéristiques : $d=45\text{ nm}$, $n_s=2.4 \times 10^{10}\text{ cm}^{-2}$, $A_c=47\%$, à $T_s=262^\circ\text{C}$. Les trois signaux ont été décalés verticalement par souci de lisibilité.

On peut faire trois observations principales : (a) Pour chacun des trois signaux, l'aire gauche A_g est supérieure à l'aire droite A_d , qui est cependant non nulle (au minimum : $A_g=3.3A_d$ lors de la 3^{ème} impulsion).¹⁹ (b) L'aire gauche du premier signal est nettement supérieure aux aires gauches des signaux suivants ($A_g(1^{\text{ère}}\text{ imp.})=2.5A_g(2^{\text{ème}}\text{ imp.})=4.3A_g(3^{\text{ème}}\text{ imp.})$). (c) L'aire droite est identique pour les trois signaux (et correspond à un taux de recouvrement de la surface des agrégats de 0.06 monocouche).

D'après le paragraphe 1.3.2.1, l'observation (a) implique que, lors de chaque impulsion de NO ($0 < t < T$), la quantité de NO adsorbée est supérieure à la quantité de NO désorbée. Or, le fait d'observer une désorption après fermeture du jet, implique que l'adsorption moléculaire

¹⁹ Les termes A_g et A_d sont introduits au paragraphe 1.3.2.1. Rappelons que A_g représente la quantité de molécules adsorbées lors de la demi-période d'ouverture du jet, et A_d la quantité de molécules désorbées lors de la demi-période de fermeture du jet.

de NO existe et est réversible – au moins en partie – à cette température. Sachant qu'à 262°C, tout le NO adsorbé à l'état moléculaire se désorbe (le temps de séjour de NO sur Pd est de quelques secondes à cette température, voir figure 2.9), on en déduit qu'une partie du NO se dissocie irréversiblement sur la surface de Pd, selon le mécanisme :



où s_{ad} est un symbole générique désignant un site d'adsorption, et k_i la constante de vitesse associée à l'étape i . Nous avons exclu une dissociation directe du NO (i.e. non précédée par l'adsorption moléculaire), peu vraisemblable aux énergies thermiques. Précisons que ce phénomène de dissociation du NO a été observé sur tous nos échantillons de Pd/MgO.

De plus, d'après (b), le taux de dissociation²⁰ initial (1^{ère} impulsion) est nettement supérieur aux taux de dissociation ultérieurs (2^{ème} et 3^{ème} impulsions). Concernant l'expérience de la figure 2.5, les taux de dissociation associés à la 1^{ère} et à la 3^{ème} impulsion sont respectivement, sur une période de 600 s : 94% et 69%. Cela signifie que la surface de Pd fraîche est nettement plus réactive que la surface après adsorption de NO. A la température $T_s=262^\circ\text{C}$, les signaux deviennent stationnaires après environ 10 min d'exposition au NO (i.e. à partir de la 3^{ème} impulsion) : la capacité d'adsorption de la surface fraîche ne sera plus retrouvée aux températures où nous travaillons ($T_s < 450^\circ\text{C}$). Une quantité importante d'adsorbats N_{ad} et/ou O_{ad} est donc fortement chimisorbée sur les agrégats et bloque *une partie* des sites d'adsorption pour NO.

Enfin, le point (c) met en évidence le fait suivant : $\text{N}_{\text{NO}}(t=T_1/2)$, la quantité d'adsorbats NO_{ad} présents à la fin de la première exposition au NO (et que l'on détecte après fermeture du jet), n'est pas supérieure aux quantités $\text{N}_{\text{NO}}(t=T_{i,i=2,3,\dots}/2)$ présentes à la fin des expositions suivantes, bien que le nombre de sites d'adsorption disponibles soit alors nettement supérieur. On en déduit que la dissociation est plus rapide que l'adsorption moléculaire i.e., en termes cinétiques, $k_2 > k_1$. Dès qu'une molécule s'adsorbe, elle va rapidement se dissocier. Lorsque le recouvrement en adsorbats devient trop important, la dissociation laisse la place à l'adsorption moléculaire du fait du manque de place pour se dissocier (encombrement stérique et/ou sites dissociants non vacants). Cela est en accord avec les résultats obtenus sur des surfaces de monocristaux (voir par ex. la réf. [72] concernant NO/Pd(331)).

Nous venons de voir que l'adsorption initiale de NO conduisait à la formation d'une couche fortement adsorbée d'azote et/ou d'oxygène. Afin de détecter l'éventuelle présence de N_{ad} à la surface des agrégats, nous avons fait une analyse Auger d'un échantillon de Pd/MgO (dont l'aire couverte par le Pd représentait 47% de la surface), après une série de mesures d'adsorption de NO. Aucune trace d'azote n'a été détectée sur l'échantillon (voir spectre du haut, sur la figure 1.9). Cela implique que : (a) soit tout l'azote se désorbe (comme nous le verrons au paragraphe suivant, de l'azote est en effet détecté en phase gazeuse simultanément à l'exposition au NO) et il n'est donc pas responsable de la considérable diminution de la

capacité d'adsorption de la surface après la première exposition au NO, (b) soit une partie de l'azote se désorbe et une partie diffuse sous la surface, comme cela a été envisagé par Xu et Goodman dans le cas de NO/Pd/SiO₂ [20]. (c) Toutefois, il n'est pas exclu que la sensibilité de détection Auger soit insuffisante, et qu'une faible quantité d'azote demeure adsorbée. Par exemple, Yamada *et al.* [80] ont caractérisé une surstructure c(2×2) d'azote sur Pd(100) par SEA. Le rapport des amplitudes des pics de N et de Pd est : N/Pd≈0.02 ! Il est donc probable que nous ne puissions pas détecter la présence d'azote sur l'échantillon par SEA.

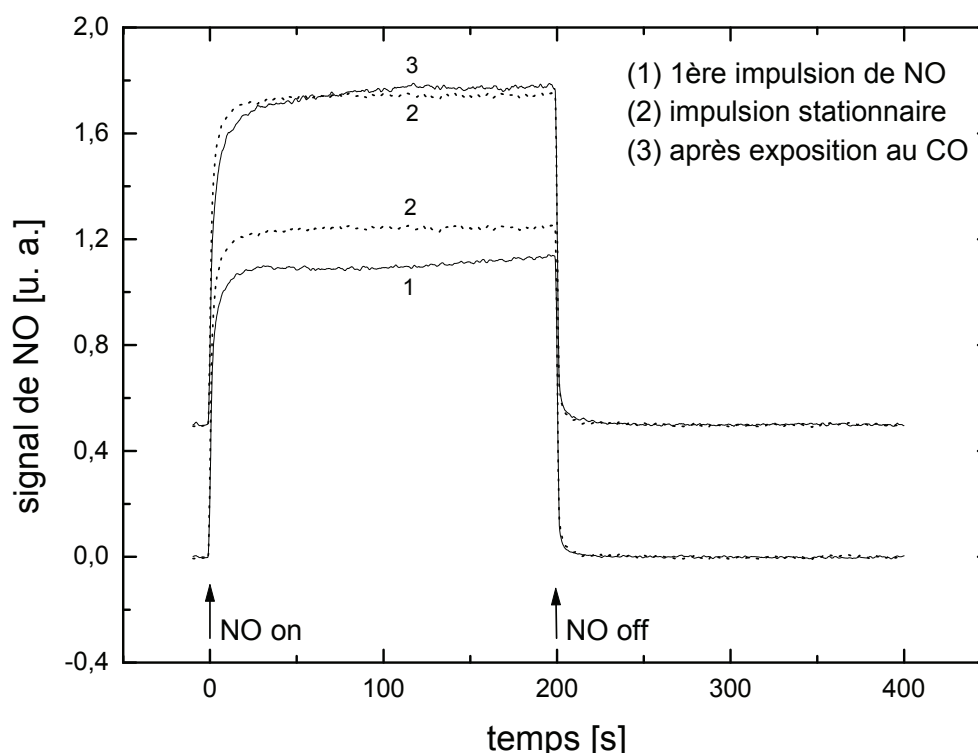


figure 2.6 : Comparaison entre le signal d'adsorption-désorption de NO obtenu sur un échantillon de Pd/MgO frais (caractéristiques : $d=6.9$ nm, $n_s=7.8 \times 10^{11}$ cm⁻², $A_c=31\%$), et celui obtenu sur ce même échantillon après exposition au NO (jusqu'à obtenir un signal stationnaire) puis au CO (à la pression $p_{CO}=5 \times 10^{-8}$ Torr pendant 5 min, i.e. 30 Langmuir). Dans le deux cas, le signal (en trait plein) est comparé au signal stationnaire (en pointillés). La température de la surface est : $T_s=330^\circ\text{C}$. Pour une meilleure lisibilité, les signaux ont été lissés.

D'autre part, du fait de la présence du substrat de MgO, il est impossible de détecter la présence d'oxygène adsorbé par Auger. Une méthode indirecte consiste à envoyer sur la surface du CO, et à sonder l'éventuelle désorption de CO₂ qui découlerait de la réaction $\text{CO}_{ad} + \text{O}_{ad} \rightarrow \text{CO}_2$. Sur la figure 2.6, on a reporté le résultat d'une telle expérience, réalisée à 330°C, en trois étapes : (1) on acquiert un premier signal d'adsorption-désorption sur l'échantillon frais (signal du bas, en trait plein) ; (2) on continue d'exposer l'échantillon à des

²⁰ Nous définissons le taux de dissociation comme le nombre de molécules qui se dissocient pendant une impulsion de NO, divisé par le nombre de molécules qui se chimisorbent durant cette impulsion : voir paragraphe 2.3.3.

impulsions de NO jusqu'à obtenir un signal stationnaire (signaux en pointillés) ; (3) on expose l'échantillon à une pression de CO de 5×10^{-8} Torr pendant 5 min, puis on restitue la pression résiduelle ; (4) on acquiert un nouveau signal d'adsorption-désorption (signal du haut, en trait plein), que l'on compare au signal initial.

Bien qu'à la température de surface considérée la réaction d'oxydation du CO soit très efficace (voir chapitre 4), cette comparaison montre que la capacité d'adsorption initiale de la surface de Pd n'est pratiquement pas restituée par l'exposition au CO. Pourtant l'oxygène est forcément présent à la surface après dissociation du NO car l'énergie d'adsorption O_{ad}/Pd est très élevée : sur les monocristaux, elle est comprise entre 50 et 80 kcal/mol selon l'orientation de la surface (réf. [2] p.330), ce qui implique que l'oxygène ne se désorbe pas pour $T_s < \approx 500^\circ C$. Dans le même sens, précisons que nous n'avons jamais détecté d'oxygène en phase gazeuse lors de l'interaction NO/Pd. La non-restitution de la capacité d'adsorption initiale par exposition de la surface au CO peut s'expliquer par les deux points suivants. (a) Présence d'azote irréversiblement adsorbé. (b) Diffusion d'oxygène dans le volume des agrégats, selon le schéma :



Ce dernier phénomène a déjà été observé sur des surfaces de monocristaux ($O_2/Pd(110)$ [81,82], $CO+O_2/Pd(110)$ [83], $NO/Pd(111)$ et (112) [74]), et sur des agrégats ($NO/Pd/SiO_2$ [20], $CO+O_2/Pd/Al_2O_3$ [24]). Certains auteurs mentionnent la présence d'oxygène uniquement sous la première couche de surface. Cette adsorption, dite de « subsurface », affaiblit considérablement l'adsorption en surface, ce qui pourrait expliquer les observations de la figure 2.6 : même si le CO nettoie la surface de son oxygène adsorbé, la présence d'oxygène de subsurface réduit considérablement la quantité de NO adsorbée ultérieurement.

2.3.1.2 Adsorption ultérieure

Après la phase – initiale et transitoire – de dissociation intense qui vient d'être décrite, les agrégats de Pd vont rester actifs pour l'adsorption moléculaire et pour la dissociation. Sur la figure 2.7 sont représentés des signaux de désorption²¹ typiques accompagnant la dissociation du NO, ici à $T_s = 232^\circ C$: *dans la gamme de températures [$\approx 170^\circ C - 450^\circ C$] et pour tous les échantillons étudiés, l'adsorption de NO sur les agrégats de palladium conduit à la production de diazote N_2 .*

La quantité de N_2O produite lors de la dissociation du NO sur le palladium, bien que non nulle dans certains cas, est très inférieure à la quantité de N_2 produite. Le rapport S_{N_2O}/S_{N_2} , dans l'ensemble de notre étude, ne dépasse jamais quelques pour-cent. Cela est contraire aux observations du groupe de Goodman sur des agrégats de Pd supportés sur SiO_2 [20] et Al_2O_3 [34]. Ce désaccord provient probablement des différences entre les formes des agrégats, qui sont notamment influencées par la nature du substrat et la température de croissance. Enfin aucune autre espèce chimique (O_2 , NO_2) n'a été détectée lors de l'adsorption NO/Pd/MgO.

²¹ On peut noter que les signaux de N_2 et N_2O sont assez bruités. Cela est dû à la présence de CO et de CO_2 résiduels dans la chambre, dont les masses se superposent aux masses de N_2 et N_2O , respectivement.

Evaluons la vitesse de désorption de N_2 correspondant au signal de la figure 2.7 à $t \approx 95$ s : $v_{N_2} \approx 0.02 \times F_{NO}^{inc}$. Bien que légèrement variable selon l'échantillon, la température et surtout les conditions initiales d'exposition au NO (selon que l'échantillon a été ou non exposé au NO dans les secondes qui précèdent l'impulsion), le rapport entre le flux *maximum* de désorption de N_2 et le flux de NO incident est toujours inférieur ou égal à $\approx 7\%$.

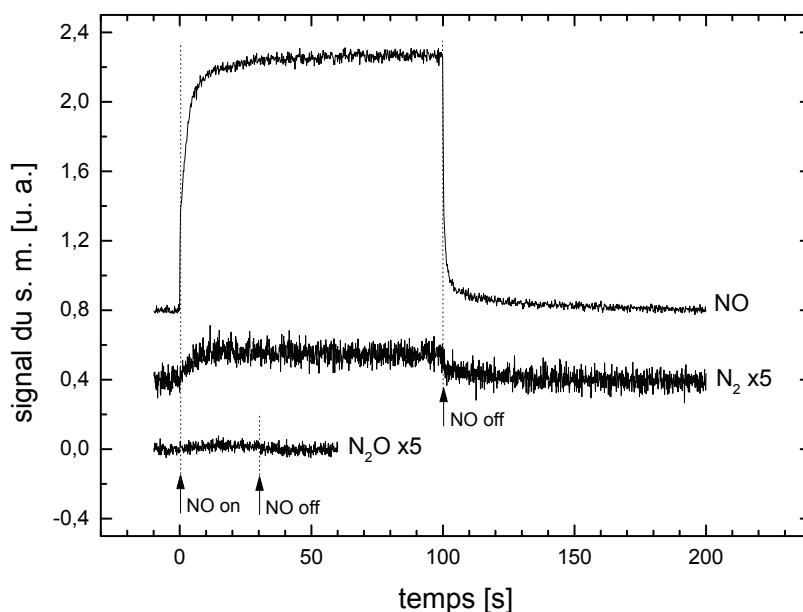


figure 2.7 : signal de NO réémis et signaux de N_2 et N_2O émis, à $T_s = 232^\circ C$, par une surface de Pd/MgO de caractéristiques : $d = 2.8$ nm, $n_s = 1.7 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$, $A_c = 23\%$. Les signaux de N_2 et N_2O sont amplifiés (facteur 5).

La figure 2.8 représente les signaux de désorption de N_2 , concomitants à l'adsorption de NO sur un autre échantillon de Pd/MgO, à différentes températures. Examinons la cinétique de désorption de N_2 . Lors de la demi-période d'ouverture du jet, pour $T_s \geq 321^\circ C$, le flux de N_2 passe par un maximum puis diminue lentement. Pour $T_s < 321^\circ C$, la demi-période d'acquisition n'est pas suffisante pour atteindre un maximum de v_{N_2} . La lente diminution pour $T_s \geq 321^\circ C$ coïncide avec une lente augmentation du signal de NO. Quelle que soit la durée de l'acquisition, nous n'avons jamais observé une stabilisation parfaite du signal (c'est pourquoi nous parlons de « quasi-stationnarité »). Cette lente variation des signaux de N_2 et NO peut s'expliquer ainsi : au cours de la dissociation de NO sur Pd, de plus en plus de sites sont bloqués par la présence de N_{ad} et de O_{ad} . Cependant, cette diminution de la capacité d'adsorption de la surface est à présent réversible. En effet, si deux impulsions de NO sont envoyées à plusieurs minutes d'intervalle, les deux signaux de NO correspondants, ainsi que les deux signaux de N_2 , sont identiques.²² Cela signifie que le (nécessaire) processus de

²² En revanche, si l'on envoie deux impulsions de NO successives sur l'échantillon, l'intensité du second signal de N_2 (à un instant donné) est inférieure à celle du premier. Cette observation est compatible avec la lente diminution du signal de N_2 après le passage par un maximum, lors d'une impulsion de NO.

libération des sites dissociants (désorption de N_{ad} et diffusion de O_{ad} dans le volume) est beaucoup plus lent que le processus d'occupation de ces sites (dissociation de NO).

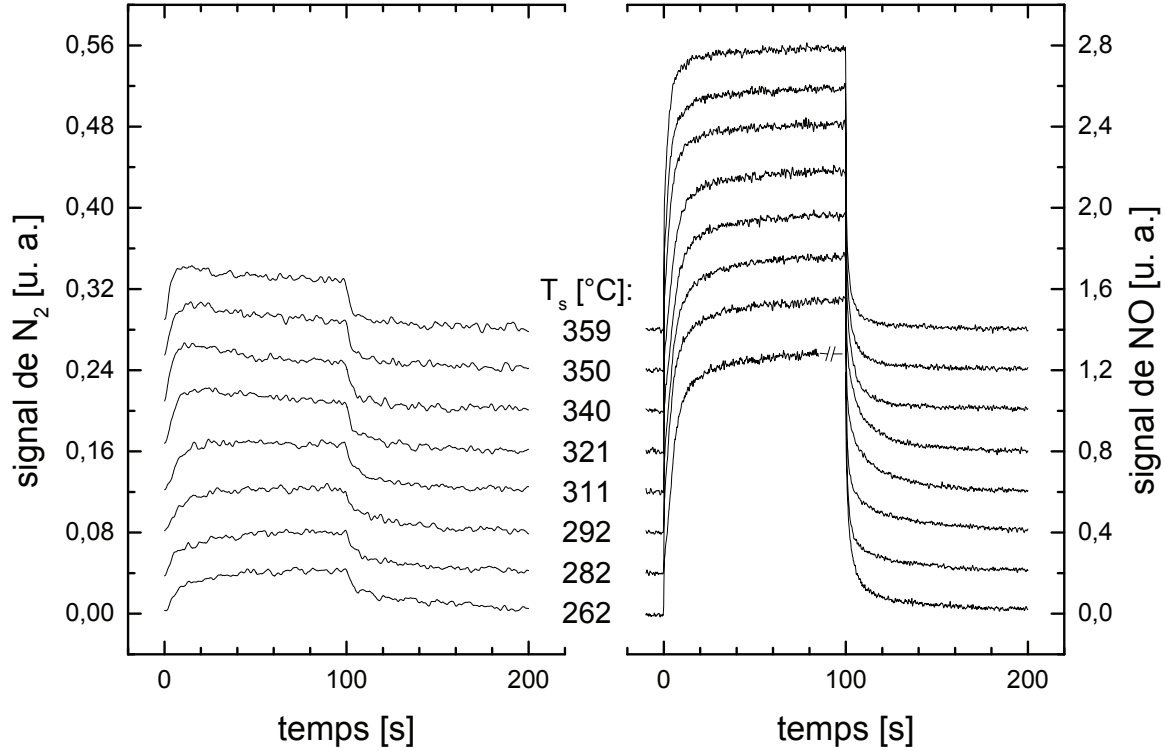


figure 2.8 : signaux d'adsorption-désorption de NO et de désorption de N_2 à différentes températures pour un échantillon de caractéristiques : $d=45$ nm, $n_s=2.4 \times 10^{10}$ cm $^{-2}$, $A_c=47\%$. Les signaux ont été lissés (N_2 : moyennage sur 2 puis 1, puis 0.5 sec ; NO : moyennage sur 0.4 puis 0.2 sec).

La désorption de N_2 se fait selon le mécanisme :



Ce schéma est le plus simple et le plus communément admis. Cependant certains auteurs, dans le cas du rhodium [84,85], émettent l'hypothèse du mécanisme suivant pour la production de N_2 à basse température : $NO_{ad} + N_{ad} \longrightarrow O_{ad} + s_{ad} + N_2$. Mais cette production de N_2 s'accompagne de production de N_2O , ce qui n'est pas vrai dans notre cas.

Toujours à partir de la figure 2.8, on observe que la production de N_2 a lieu dès l'instant d'ouverture du jet de NO. Donc, si la désorption de N_{ad} est le processus (lent) limitant que l'on vient d'évoquer, il doit au moins exister un autre type d'adsorbats N_{ad} , associés à une cinétique de désorption lente. C'est en effet le cas : sur la partie droite ($100 < t < 200$ s) des signaux de N_2 , on observe deux cinétiques de désorption de N_2 , qui sont séparées par une discontinuité dans l'évolution temporelle de la pente de la courbe. Ainsi, on distingue un

temps caractéristique de décroissance court (quelques secondes) et un temps long (plusieurs dizaines de secondes).²³

Ce résultat peut être mis en relation avec les nombreux résultats de Désorption Thermique Programmée (TPD) de NO sur surfaces et agrégats de palladium. Certains auteurs, aussi bien sur des agégats de Pd supportés [20,34] que sur des surfaces de monocristaux de Pd [73,34], observent deux pics de N₂ : l'un centré entre ≈ 450 et 550 K et l'autre entre ≈ 550 et 700 K. L'importance relative des deux pics et la température précise des maxima dépendent notamment du type de surface (agrégats de Pd de différentes tailles, surfaces de différentes orientations : Pd(100), Pd(111) avec ou sans marches). Rainer *et al.* arrivent à la conclusion que le pic de N₂ haute température provient de la dissociation du NO sur des sites de faible coordinence et de la formation d'azote fortement adsorbé sur ces sites. L'élimination de ces N_{ad} fortement liés par désorption en N₂ est considérée, suivant ces auteurs, comme l'étape limitante de la réaction CO+NO.

2.3.1.3 *Energie de désorption du NO*

Les signaux de NO issus d'une impulsion unique, tels que ceux représentés sur la partie droite de la figure 2.8, ne sont pas exponentiels²⁴, contrairement aux signaux réalisés grâce à la modulation périodique du jet de NO (voir paragraphe 1.3.2.2). Cela se comprend aisément pour plusieurs raisons : (a) lors d'une exposition de durée longue devant le temps caractéristique d'adsorption-désorption moléculaire, le recouvrement de NO atteint peut devenir important à certaines températures. D'où des effets stériques, aussi bien lors de la désorption que lors de l'adsorption : la répulsion entre adsorbats augmentant avec le recouvrement, l'énergie de désorption diminue. De plus, lors de l'adsorption, le coefficient de collage (i.e. la vitesse de chimisorption divisée par le flux incident) diminue lorsque le recouvrement augmente ; (b) lors d'une impulsion unique, le processus de dissociation « contamine » le processus d'adsorption-désorption moléculaire. En effet, d'une part ce type d'impulsion commence à recouvrement nul, situation propice à la dissociation, comme on l'a vu. D'autre part, lors d'une impulsion longue, la cinétique lente précédemment décrite – et due à la dissociation – intervient dans le signal détecté.

La figure 1.6 du paragraphe 1.3.2.2 représentait, en plus du signal en impulsion unique correspondant, un signal en modulation réalisé à relativement basse température (282°C), ce qui correspondait à la période de modulation la plus longue de la série de mesures : 20 secondes. L'insert de la figure 2.9 représente une impulsion à plus haute température (360°C), correspondant à une période de modulation de 0.8 s. On y a représenté la courbe exponentielle issue de l'ajustement numérique de la partie décroissante du signal. Ici, comme pour tous les signaux de modulation, la qualité de l'ajustement est excellente, ce qui signifie qu'en modulation, le processus de désorption est simple (un seul type de site d'adsorption) et du 1^{er}

²³ Remarquons qu'il existe une autre interprétation possible de la formation de N₂ à $t > T/2$. En effet, on ne peut exclure la dissociation de NO lors de cette demi-période. Au cours de la désorption du NO, une partie des molécules présentes sur la surface se dissocierait, induisant la formation instantanée de N₂.

²⁴ Il est possible de les décomposer en sommes de deux ou trois fonctions exponentielles. Cependant on ne peut être sûr que cette décomposition est légitime, i.e. qu'elle a un sens physique.

ordre (vitesse de désorption proportionnelle au recouvrement en molécules). La dissociation est considérée comme négligeable en modulation. Pour plus de détails, on se reportera à l'analyse du paragraphe 1.3.2.2.

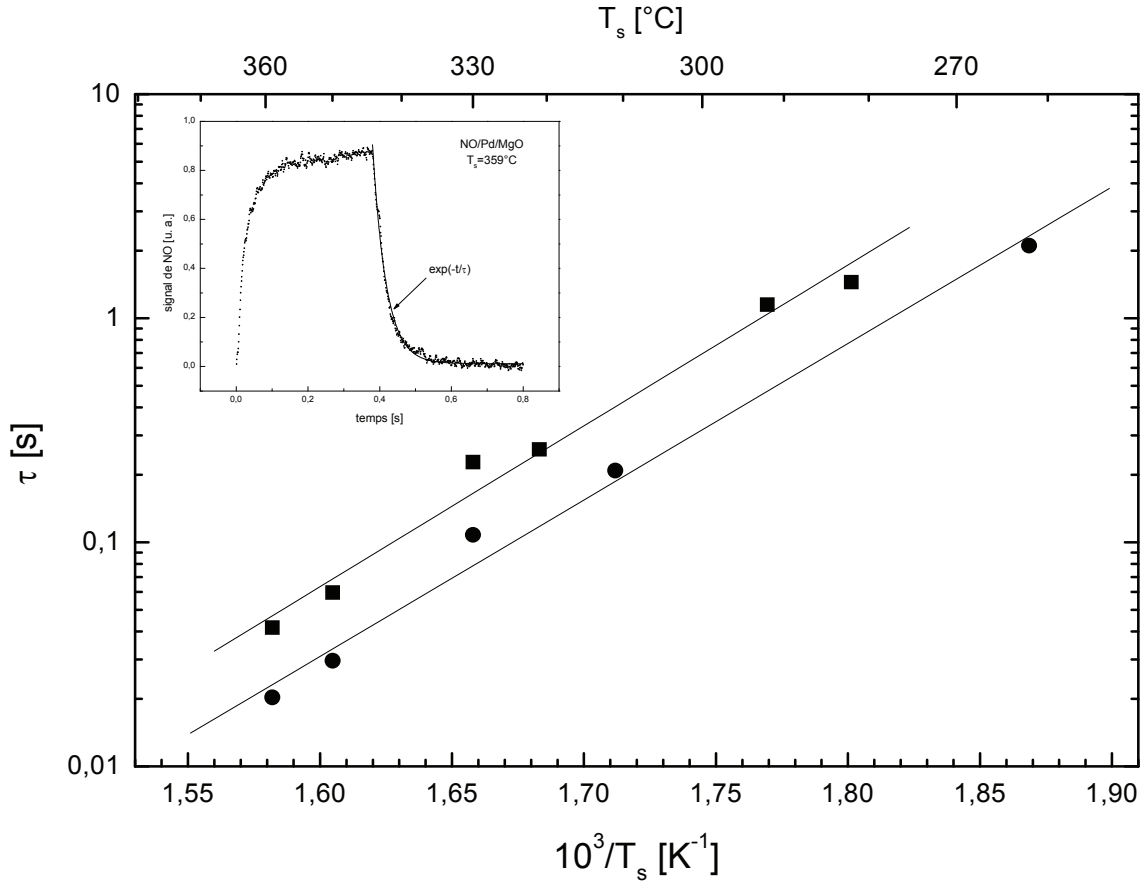


figure 2.9 : Diagramme d'Arrhénius représentant, en coordonnées semi-logarithmiques, le temps de séjour moyen τ de NO sur Pd en fonction de l'inverse de la température. Les carrés et les ronds correspondent respectivement à des échantillons de caractéristiques $d=14.5$ nm, $n_s=2.4 \times 10^{11}$ cm $^{-2}$, $A_c=45\%$ et $d=45$ nm, $n_s=2.4 \times 10^{10}$ cm $^{-2}$, $A_c=47\%$. Pour chaque série de points expérimentaux, on a représenté la droite d'ajustement linéaire. En insert est représenté un signal d'adsorption-désorption de NO réalisé en modulation du jet, ainsi que l'ajustement exponentiel qui permet d'obtenir τ .

La représentation en diagramme d'Arrhénius du temps caractéristique de désorption τ en fonction de la température (figure 2.9) fait apparaître des points alignés, ce qui signifie que τ suit effectivement une loi de d'Arrhénius (équation (1.48)), pour chacun des deux échantillons étudiés. Pour des agrégats de taille moyenne ($d=14.5$ nm), on a obtenu :

$$E_{\text{dés}} = 32.7 \pm 2.2 \text{ kcal/mol} \quad (2.21)$$

$$v_{\text{dés}} = 10^{12.7 \pm 0.8} \text{ s}^{-1} \quad (2.22)$$

Pour de très gros agrégats ($d=45$ nm) :

$$E_{\text{dés}} = 31.8 \pm 2.0 \text{ kcal/mol} \quad (2.23)$$

$$\nu_{\text{dés}} = 10^{12.7 \pm 0.8} \text{ s}^{-1} \quad (2.24)$$

On n'observe donc pas d'effet significatif de la taille sur la cinétique de désorption pour des tailles d'agrégats supérieures à 14 nm. On peut résumer les résultats précédents par :

$$\boxed{k_{\text{dés}} \approx 10^{13} \text{ s}^{-1} \exp(-32 \text{ kcal/mol} / k_B T_s)} \quad (2.25)$$

La valeur de $E_{\text{dés}}$ est en très bon accord avec les valeurs mesurées sur les surfaces compactes de monocristaux. Sur Pd(111), Schmick et Wasmuth obtiennent 35 kcal/mol lorsque $\theta_{\text{NO}} \approx 0$ et 31 kcal/mol lorsque $\theta_{\text{NO}} \approx 0.1$ [73]. Sur Pd(100), Yeo *et al.* trouvent 37 kcal/mol lorsque $\theta_{\text{NO}} \approx 0$ et 32 kcal/mol lorsque $\theta_{\text{NO}} \approx 0.1$ [86]. Cet accord n'a rien de surprenant, vu que nos agrégats comportent essentiellement des facettes (111) et (100).

Il est important de rappeler que cette étude a été faite à des températures intermédiaires ($260 \leq T_s \leq 360^\circ\text{C}$), ce qui correspond à une gamme de recouvrements en NO intermédiaires. Dans les deux cas étudiés, les recouvrements *d'équilibre* (qui sont supérieurs aux recouvrements maximums $\theta^{\text{moy}} + \Delta\theta$, atteints au cours de la modulation) correspondant à la gamme de températures considérée sont :

$$0.07 \geq \theta_{\text{NO}}^{\text{eq}} \geq 0.02 \quad (2.26)$$

Il faut donc être conscient que le recouvrement moyen $\theta_{\text{NO}}^{\text{moy}}$ (ainsi que l'amplitude de variation du recouvrement lors de la modulation, $\Delta\theta_{\text{NO}}$, voir équation (1.36)) augmente lorsque la température diminue, ce qui signifie que les diagrammes d'Arrhénius précédents ne sont pas isostériques. Cela peut donner lieu à des énergies légèrement différentes d'un point à l'autre, ce qui expliquerait l'alignement imparfait des points expérimentaux.

En résumé, les recouvrements étudiés sont suffisamment faibles pour obtenir une loi d'Arrhénius et donc une énergie d'activation de désorption fiable, mais ils sont probablement trop élevés pour mettre en évidence un éventuel effet de morphologie qui consisterait en une énergie d'adsorption plus élevée sur certains sites d'adsorption (c.f. le cas de CO/Pd, où l'on a déterminé une forte augmentation de l'énergie d'adsorption, à recouvrement quasi nul, sur les petits agrégats [49]).

2.3.2 Distribution angulaire – rôle du support

Nous avons réalisé, pour deux types d'échantillons de Pd/MgO (fractions d'aire couverte par le Pd : 47% et 31%), une étude angulaire comparable à celle décrite au paragraphe 2.2.2 pour MgO nu. Les substrats de MgO sont issus de clivages à l'air. Sur la figure 2.10 sont représentés, pour l'échantillon d'aire couverte 47%, les signaux d'interaction NO/Pd correspondant à différents angles de détection à 232°C .

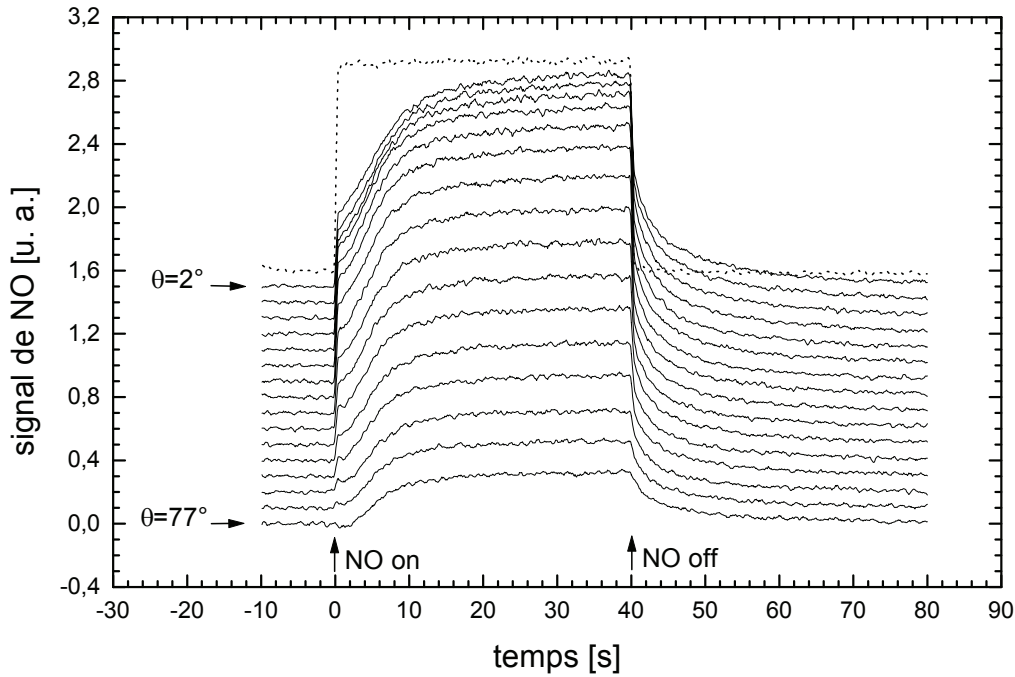


figure 2.10 : Signaux d'adsorption-désorption de NO pour différents angles de détection θ (0° correspond à la direction normale à l'échantillon), à $T_s=232^\circ\text{C}$. Paramètres de l'échantillon de Pd/MgO : $d=45\text{ nm}$, $n_s=2.4\times 10^{10}\text{ cm}^{-2}$, $A_c=47\%$. θ varie de 2 à 77° de haut en bas, par pas de 5° . En pointillés, on a représenté le signal d'interaction de NO avec une plaque en acier inoxydable (surface inerte), pour $\theta=-8^\circ$.

A partir de chacun de ces signaux, nous avons extrait les grandeurs $s_{\text{NO}}^{\text{dét}}(\theta, t=T/2^-) \equiv s_{\text{max}}(\theta)$, $s_{\text{NO}}^{\text{dét}}(\theta, t=0^+) \equiv s_{\text{rap}}(\theta)$ et $s_{\text{lent}}(\theta) \equiv s_{\text{max}} - s_{\text{rap}}$, qui sont respectivement le signal de NO à l'état quasi stationnaire, le signal de NO à l'instant d'ouverture du jet (i.e. le signal dû uniquement à MgO) et le signal de NO dû uniquement à la désorption stationnaire depuis le Pd (voir paragraphe 1.3.2.1). Ces grandeurs sont représentées en coordonnées polaires sur la figure 2.11.

Il apparaît que le flux de NO réémis à l'état stationnaire a une forme lobulaire, qui est cependant moins marquée que celle qui correspond à l'interaction NO/MgO (figure 2.4). Cela est dû au fait qu'une molécule de NO qui rencontre le métal s'y adsorbe (au moins par physisorption) avec une probabilité voisine de 1, comme on peut le supposer, dans le cas de nos agrégats, à partir de mesures de coefficient de collage initial réalisées à basse température sur Pd(111) à marches [73]. Ce processus étant indépendant de la direction du jet, il se caractérise par une loi de désorption en $\cos(\theta)$, qui vient renforcer la composante en $\cos(\theta)$ due au MgO (équation (2.13)).²⁵

²⁵ La présence d'agrégats comportant des facettes d'orientations diverses compromet grandement l'identification des éventualités suivantes : (1) coefficient de collage NO/Pd dépendant de l'angle entre le jet de NO et la facette de Pd considérée et/ou de l'orientation cristallographique de la facette, (2) désorption de NO depuis une facette de Pd privilégiée dans une direction donnée et/ou pour une facette d'orientation cristallographique donnée. Nos mesures angulaires sont moyennées sur les différentes orientations que présente la surface des agrégats, ce qui par ailleurs ne constitue en rien un obstacle à la mesure de la probabilité

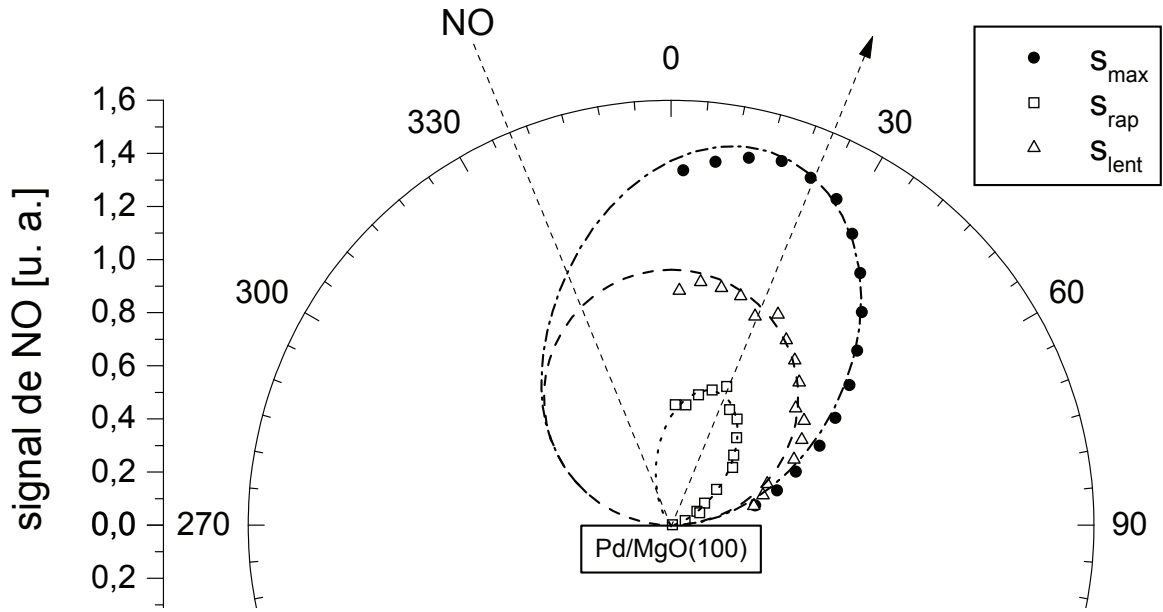


figure 2.11 : Signal stationnaire s_{\max} de NO réémis par un échantillon de Pd/MgO (paramètres : $d=45$ nm, $n_s=2.4 \cdot 10^{10}$ cm $^{-2}$, $A_c=47\%$) en fonction de l'angle polaire θ . $T_s=232^\circ\text{C}$. Sont également représentées les composantes rapide et lente de s_{\max} (s_{rap} : carrés et s_{lent} : triangles) extraites des signaux de la figure 2.10. Ces composantes ont été ajustées numériquement (voir texte) respectivement par des fonctions en $\cos^n(\theta-\theta_d)$ et $\cos(\theta)$: courbes en pointillés et en tirets. La somme de ces deux fonctions est représentée en tirets-pointillés.

La distribution angulaire des flux réémis par le système Pd/MgO à l'état stationnaire est donc intermédiaire entre la distribution correspondant à MgO nu (loi en cosinus plus lobe spéculaire, figure 2.4) et la distribution qui correspondrait à un film continu de Pd. Elle comporte (a) une composante lente (cinétique mesurable) due à la désorption stationnaire NO/Pd (égale à l'adsorption NO/Pd, i.e. à la chimisorption initiale NO/Pd²⁶) ; (b) une composante rapide due à la désorption NO/MgO et à la réflexion NO/MgO (égale à la « non-adsorption » NO/Pd, i.e. à la « non-chimisorption initiale » NO/Pd).

Comme on le voit sur la figure 2.11, s_{lent} est bien en $\cos(\theta)$ et s_{rap} a une forme lobulaire modélisable par une loi en puissance de cosinus. On peut donc écrire l'équation suivante :

$$s_{\max}(\theta, \varphi) \equiv s_{\text{lent}} + s_{\text{rap}} = B_{\text{NO}} \alpha_g F_{\text{NO}}^{\text{inc}} \cos(\theta) + s_2(\varphi) \cos^n(\theta - \theta_d) \quad (2.27)$$

ce qui donne, avec des notations analogues, en terme de flux réémis :

$$\Phi_{\text{NO}}(\theta, \varphi, t = \frac{T^-}{2}) \equiv \Phi_{\max} \equiv \Phi_{\text{lent}} + \Phi_{\text{rap}} = \frac{\alpha_g F_{\text{NO}}^{\text{inc}}}{\pi} \cos \theta + \Phi_{\text{rap}}^*(\varphi) \cos^m(\theta - \theta_d) \quad (2.28)$$

d'adsorption de NO sur Pd/MgO. Précisons par ailleurs qu'une représentation polaire (non montrée ici) de la quantité $N_{\text{NO}}^{\text{ads}}$ de molécules adsorbées lors d'une impulsion de NO (calculée à partir des signaux de la figure 2.10) montre que $N_{\text{NO}}^{\text{ads}}$ est proportionnel à $\cos(\theta)$.

²⁶ On considère que la probabilité de chimisorption NO/Pd est toujours maximale (i.e. égale à 1) à $t=0^+$, même dans le cas d'un recouvrement non exactement nul (présence d'adsorbats issus de la dissociation de NO), du fait

et en terme de flux réémis intégrés :

$$F_{\text{NO}}^{\text{réém}} \left(t = \frac{T^-}{2} \right) \equiv F_{\text{max}} \equiv F_{\text{lent}} + F_{\text{rap}} = \alpha_g F_{\text{NO}}^{\text{inc}} + (1 - \alpha_g) F_{\text{NO}}^{\text{inc}} \quad (2.29)$$

s_2 et Φ^* sont des préfacteurs constants, n et m des exposants caractérisant les lobes. Nous introduisons ainsi α_g , la probabilité globale d'adsorption de NO sur Pd : elle est égale à la probabilité qu'a une molécule NO arrivant sur l'échantillon de s'adsorber sur le Pd. Les valeurs obtenues par ajustement numérique pour les paramètres de l'équation (2.27) sont :

$$n=4.7 \pm 0.4 \quad (2.30)$$

$$\theta_d = 19 \pm 1^\circ \quad (2.31)$$

Comme dans le cas de $\alpha_{\text{NO/MgO}}$ au paragraphe 2.2.2.1, α_g est obtenue en rapportant l'intensité du signal de réémission de NO « en cosinus » (s_{lent}) à l'intensité du signal de réémission de NO par une plaque inerte (équation (1.18)) :

$$\alpha_g = 0.67 \pm 0.03 \quad (2.32)$$

Ce résultat s'applique à un échantillon de Pd/MgO dont la fraction d'aire couverte par le Pd (A_c) est de 0.47. Or A_c est, de façon évidente s'agissant d'un jet orienté de NO, égale à la probabilité *globale* (i.e. rapportée à l'ensemble de l'échantillon) d'impact direct de NO sur Pd. Donc, si l'on admet que la probabilité d'adsorption²⁷ de NO sur Pd, $\alpha_{\text{NO/Pd}}$, est égale à 1, la probabilité globale d'adsorption NO/Pd excède ici de 36% la probabilité globale d'adsorption directe NO/Pd (si $\alpha_{\text{NO/Pd}}$ est inférieure à 1, la différence relative entre l'adsorption globale et l'adsorption directe s'élève à $(\alpha_g - \alpha_{\text{NO/Pd}} A_c) / \alpha_{\text{NO/Pd}} A_c$, qui est supérieur à 36%).

Nous avons réalisé une seconde expérience de détection angulaire sur un échantillon de caractéristiques : $d=6.9$ nm, $n_s=7.8 \times 10^{11}$ cm⁻², $A_c=0.31$. A la même température de surface (232°C), nous obtenons :

$$\alpha_g = 0.69 \pm 0.02 \quad (2.33)$$

Cela représente une différence relative entre adsorption globale et adsorption directe supérieure ou égale à 130%.

On en déduit le résultat important suivant : le processus d'adsorption du NO sur le palladium ne se restreint pas à l'adsorption par impact direct d'une molécule NO sur un agrégat de Pd ; *il existe un phénomène d'adsorption latérale via le substrat de MgO, rendu possible par la physisorption NO/MgO*. Ce phénomène est connu et a déjà été observé dans le

de la possibilité de physisorption de NO au-dessus des adsorbats déjà présents (état « précurseur » de la chimisorption [73]).

²⁷ Telle que nous la définissons, la probabilité d'adsorption $\alpha_{\text{NO/Pd}}$ englobe la physisorption et la chimisorption, contrairement au coefficient de collage $s_{\text{NO/Pd}}$, qui ne concerne que la chimisorption. Il n'y a qu'à recouvrement nul que l'on a : $\alpha_{\text{NO/Pd}} = s_{\text{NO/Pd}}$.

cas du CO [40,14,15]. On le désigne habituellement par *reverse*²⁸ *spillover*, qui vient de l'Anglais *to spill over*, qui signifie « déborder ». Cet effet de support, qui dépend fortement de la température, de la taille et de la densité surfacique des agrégats, a une influence déterminante sur la réactivité globale du catalyseur, comme nous le verrons dans les chapitres 3 et 4, consacrés aux réactions CO+NO et CO+O₂.

Remarquons que nous avons ajusté la composante rapide avec une fonction en $\cos^n(\theta-\theta_d)$. Or, comme on l'a vu au 2.2.2.2, cette composante, due à l'interaction NO/MgO, peut elle-même se décomposer en une composante lobulaire en $\cos^n(\theta-\theta_d)$ (due à la réflexion spéculaire) et en une composante en $\cos(\theta)$ (due à la physisorption-désorption *et* à la réflexion diffuse). La disparition de cette dernière composante dans l'ajustement numérique peut s'expliquer de deux façons complémentaires : (a) parmi les molécules physisorbées sur le support, une grande partie (en fait la quasi-totalité pour cet échantillon à 232°C, comme nous allons le voir à la fin du paragraphe) est capturée par les agrégats et apparaît donc dans la composante lente due à l'adsorption NO/Pd, (b) la réflexion diffuse sur les défauts est considérablement réduite vu que la plupart de ces défauts se situent sous les agrégats (germination sur défauts).

Nous venons, par le biais de l'analyse de la distribution angulaire du flux de NO réémis par un échantillon donné à température donnée, de démontrer l'existence d'un phénomène de *spillover* inverse lors de l'adsorption NO/Pd/MgO. Il est à présent intéressant de quantifier cet état précurseur de l'adsorption NO/Pd en fonction de la morphologie du catalyseur²⁹ et de sa température.

A partir d'expériences d'adsorption-désorption de NO (impulsions de période 200 sec) réalisées à angle de détection nul (surface de l'échantillon face au détecteur) sur plusieurs types d'échantillons (différentes tailles et densités surfaciques d'agrégats) et à des températures de surface comprises entre 170 et 430°C, les probabilités globales d'adsorption de NO sur Pd ont été calculées grâce à l'expression (1.20). Le résultat, pour trois morphologies de catalyseur typiques, est représenté sur la figure 2.12.

Il est notable que, dans la majeure partie de la gamme de températures considérée, la probabilité d'adsorption sur le Pd d'une molécule NO arrivant sur l'échantillon est supérieure à la fraction d'aire couverte par le Pd, A_c (i.e. probabilité globale d'adsorption par impact direct, le coefficient $\alpha_{NO/Pd}$ étant supposé égal à 1). α_g ne converge vers A_c qu'à haute température ($T_s > \approx 400^\circ\text{C}$). Au fur et à mesure que la température diminue, α_g augmente puis sature en deçà d'une certaine température, qui varie selon le type de catalyseur. De plus, on constate que α_g dépend fortement des caractéristiques du catalyseur (taille et densité des agrégats), comme on pouvait s'y attendre.

²⁸ En effet le transit de molécules entre les agrégats et leur support peut se faire dans le sens inverse de celui observé ici, certaines molécules parvenant à quitter l'agrégat pour « se répandre » sur le support. L'existence de ce phénomène a été suggérée dans le cas de O₂ et H₂ sur Pd/SiO₂ [26]. Aucune preuve expérimentale ne nous permet d'écarter l'existence de ce *spillover* direct dans le cas du système NO/Pd/MgO. Toutefois si un tel processus existe, son importance est très réduite.

²⁹ La « morphologie du catalyseur », telle que nous la définissons, inclut la « morphologie des agrégats » (forme, orientations cristallographiques des différentes facettes, taille), ainsi que leur densité surfacique.

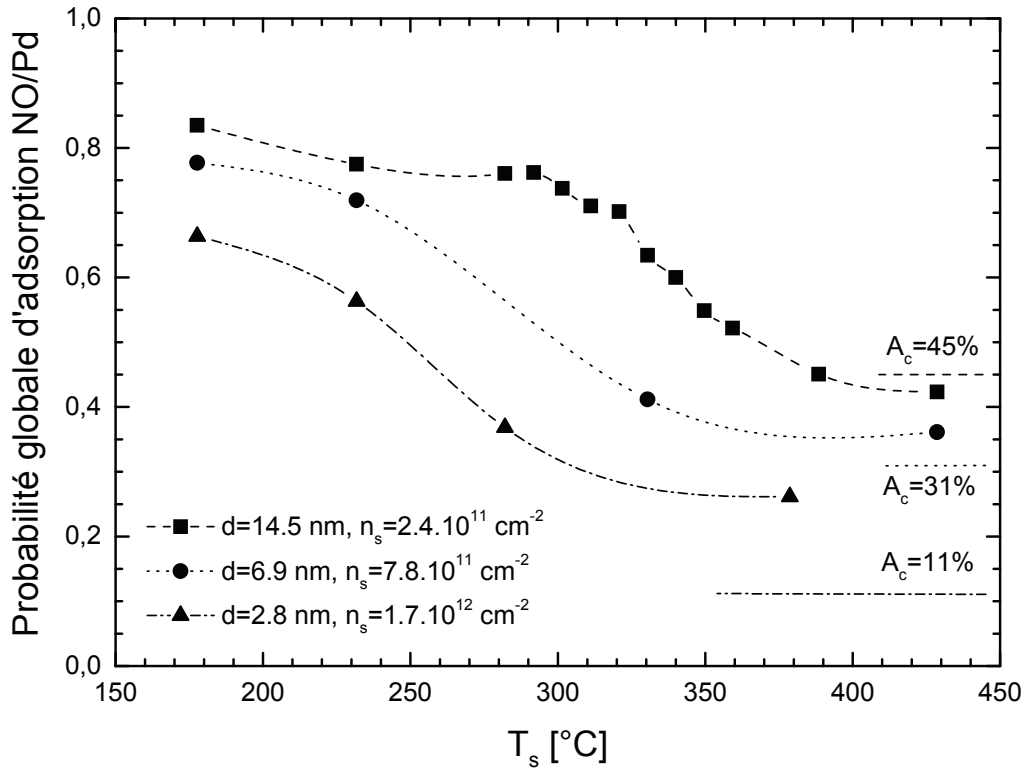


figure 2.12 : Probabilité globale d'adsorption α_g de NO sur Pd en fonction de la température pour trois types de catalyseurs. Pour chaque type, les points expérimentaux sont reliés par une fonction spline et la valeur A_c de la fraction d'aire couverte par le Pd est représentée par un trait de style (tirets, pointillés ou tirets-pointillés) identique au style de la fonction spline. L'erreur sur les valeurs absolues de α_g est estimée à 10% du fait de l'approximation (1.19) conduisant à l'expression (1.20) du paragraphe 1.3.2.1, utilisée dans le calcul de α_g .

Un modèle cinétique rendant compte de l'effet de *spillover* inverse a été proposé dans le cas de CO/Pd par Henry *et al.* La référence [40] en propose une description détaillée. Brièvement, ce modèle considère un réseau carré d'agrégats hémisphériques de rayon R , chacun étant entouré d'une zone circulaire imaginaire de largeur ρ . ρ est approximativement égal au libre parcours moyen X_s des molécules physisorbées sur MgO. Si une molécule issue de la phase gazeuse tombe et se physisorbe dans une telle zone, dite zone de capture, alors elle terminera sa course sur l'agrégat situé en son centre (voir figure 2.13). Dans le cas contraire, la molécule sera réémise (via la réflexion ou la désorption depuis MgO) dans la phase gazeuse sans s'adsorber sur le Pd.

La probabilité globale d'adsorption de NO sur Pd est donc la somme de la probabilité globale d'adsorption par impact direct (aire couverte relative A_c) et de la probabilité globale d'adsorption via la physisorption sur MgO (égale à la probabilité d'adsorption sur MgO multipliée par l'aire relative totale des zones de capture) :

$$\alpha_g = A_c + \alpha_{\text{NO/MgO}} n_s (\pi(R + \rho)^2 - \pi R^2) \quad (2.34)$$

avec :

$$\rho \approx X_s = a_0 \sqrt{\frac{v_{\text{diff}}}{v_{\text{ads}}}} \exp\left(\frac{E_{\text{ads}} - E_{\text{diff}}}{2k_B T_s}\right) \quad (2.35)$$

où $\alpha_{\text{NO/MgO}}$ est la probabilité de physisorption NO/MgO introduite plus haut, n_s la densité surfacique d'agrégats, a_0 la distance entre deux sites d'adsorption voisins sur MgO, v_{ads} et v_{diff} les facteurs de fréquence pour les processus d'adsorption et de diffusion, E_{ads} et E_{diff} les énergies d'adsorption et de diffusion de NO sur MgO.

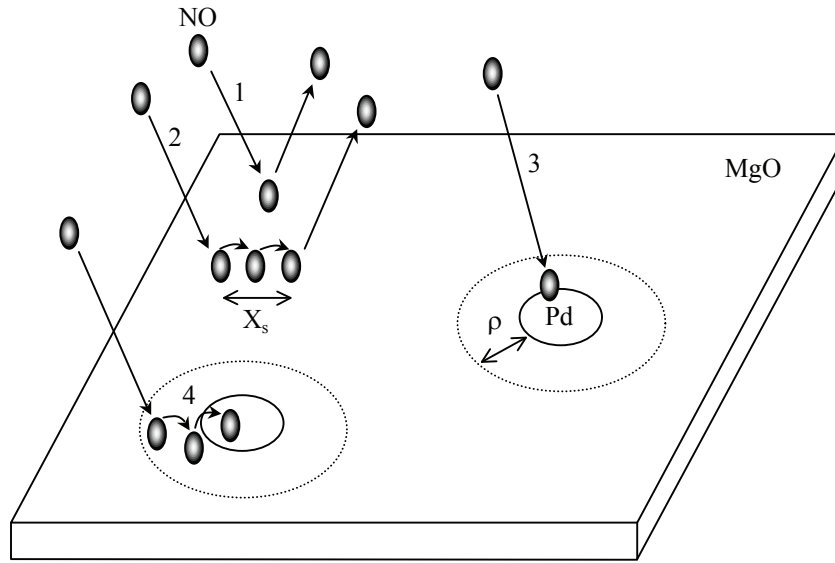


figure 2.13 : Représentation schématique des étapes élémentaires de l'interaction NO/Pd/MgO précédant la chimisorption: (1) réflexion (spéculaire ou diffuse), (2) adsorption et diffusion sur le support (libre parcours moyen X_s), (3) adsorption sur les agrégats par impact direct, (4) adsorption sur les agrégats par capture de molécules diffusant sur le support, à l'intérieur d'une zone de capture de largeur ρ . NB : Bien sûr, la réflexion peut aussi survenir à l'intérieur d'une zone de capture.

Remarque : L'application de l'équation (2.34) au cas (traité plus haut) d'un échantillon de caractéristiques : $d=2R=6.9$ nm, $n_s=7.8 \times 10^{11}$ cm⁻², $A_c=0.31$ à $T_s=232^\circ\text{C}$, en prenant $\alpha_{\text{NO/MgO}}=0.56$ et $\alpha_g=0.69$, donne $\rho \approx 1.6$ nm.

Vu que l'énergie $E_{\text{ads}}-E_{\text{diff}}$ est positive, lorsque T_s diminue, ρ augmente et donc α_g augmente. Cette augmentation s'arrête lorsque les zones de capture commencent à se recouvrir. On a alors :

$$\alpha_g^{\text{sat}} = A_c + \alpha_{\text{NO/MgO}}(1 - A_c) \quad (2.36)$$

Remarque : L'application de cette équation aux valeurs de α_g^{sat} mesurées pour les six échantillons étudiés (dans les cas où la saturation est observée dans la gamme de températures considérée, comme on le vérifie, en première approximation, dans les trois cas de la figure 2.12) donne, en moyenne : $\alpha_{\text{NO/MgO}}=0.62 \pm 0.05$. Ce résultat est en accord, à 10% près, avec la valeur 0.56 obtenue au paragraphe 2.2.2.1 et confirme la constance de la probabilité d'adsorption avec la température, au moins dans la gamme $[T.A. - \approx 180^\circ\text{C}]$.

A l'inverse, lorsque T_s tend vers l'infini, v_{ads} et v_{diff} étant approximativement égaux, ρ tend vers a_0 , qui est négligeable à l'échelle des agrégats ($a_0 \approx 0.3$ nm pour CO/MgO [40]) ; donc α_g tend approximativement vers A_c .

Il apparaît donc que ce modèle permet de rendre compte qualitativement des variations de α_g en fonction de T_s . Cependant, la présence de nombreux défauts ponctuels sur les clivages de MgO réalisés à l'air, rend difficile un ajustement quantitatif des données à l'aide de ce modèle « idéal ». Notamment, les défauts peuvent modifier la vitesse de diffusion des molécules sur la surface. Au chapitre 3, les données de la figure 2.12 nous seront utiles pour analyser les résultats concernant l'effet de taille sur la vitesse de la réaction CO+NO. En effet, la vitesse d'adsorption de NO sur Pd (caractérisée par α_g) variant d'un échantillon à l'autre³⁰, il est nécessaire d'en tenir compte pour accéder à la réactivité « intrinsèque » des agrégats.

En conclusion de ce paragraphe, les différentes étapes de l'interaction NO/Pd/MgO sont récapitulées dans l'organigramme de la figure 2.14.

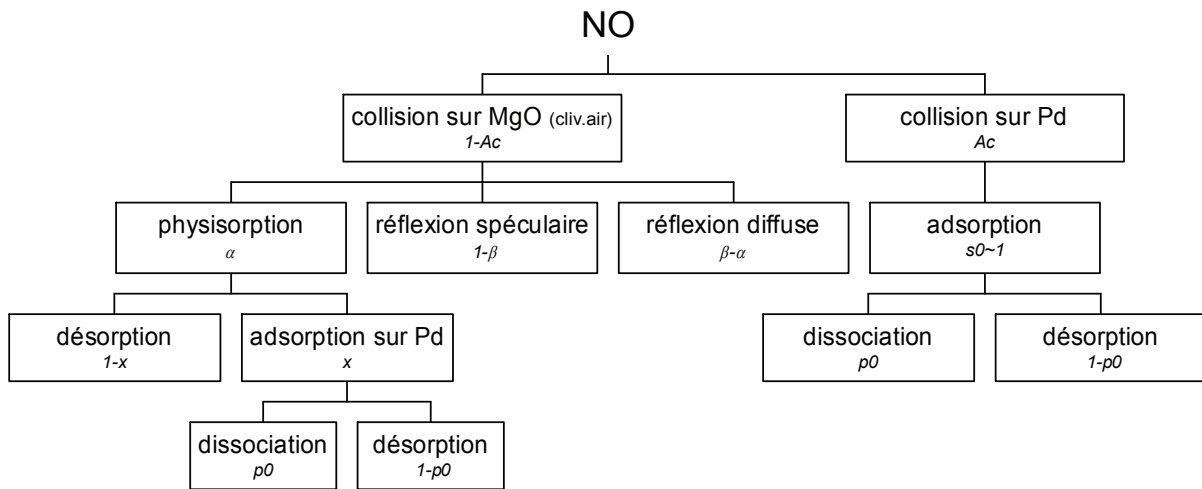


figure 2.14 : Schéma des principaux processus de l'interaction de NO (jet moléculaire) avec le système Pd/MgO (MgO clivé à l'air). En dessous du nom de chaque processus figure sa probabilité d'occurrence (l'indice 0 signifie « à recouvrement nul ») pour une molécule issue du processus « parent ».

D'après ce diagramme, la probabilité globale d'adsorption NO/Pd est donc donnée par :

$$\alpha_g = A_c + (1 - A_c) \alpha_{NO/MgO} x \quad (2.37)$$

où x est la probabilité d'adsorption sur Pd à partir d'un état physisorbé sur MgO. Si nous reprenons l'exemple traité plus haut de l'échantillon de caractéristiques : $d=6.9$ nm, $n_s=7.8 \times 10^{11}$ cm⁻², $A_c=0.31$ à $T_s=232^\circ\text{C}$ en prenant $\alpha_g=0.69$ et $\alpha_{NO/MgO}=0.56$, on obtient : $x=0.98$. Dans ce cas, on est donc proche de la saturation (i.e. $x=1$, recouvrement des zones de

³⁰ La figure 2.12 montre que l'effet du *spillover* inverse est plus important sur les petits agrégats. Par exemple, à 178°C , le flux total d'adsorption NO/Pd ($\alpha_g \times F_{NO}^{inc}$) est six fois plus grand que le flux d'adsorption directe ($A_c \times F_{NO}^{inc}$). Nous y reviendrons au chapitre 3.

capture, voir équation (2.36)). C'est bien ce que l'on observe sur la figure 2.12 à 232°C pour cet échantillon.

Enfin, la probabilité p_0 de dissociation initiale d'une molécule NO chimisorbée sur Pd est estimée à ≈ 1 . Du fait de la présence du support, nous n'avons aucun moyen de le démontrer. Cependant nous avons vu au paragraphe 2.3.1.1 que la constante de vitesse de l'étape réactionnelle $\text{NO}_{\text{ad}} \rightarrow \text{N}_{\text{ad}} + \text{O}_{\text{ad}}$ était supérieure à celles correspondant à l'adsorption et à la désorption moléculaire, ce qui signifie que le NO adsorbé va se dissocier avec une probabilité maximale jusqu'à ce que le recouvrement en NO devienne trop élevé (p diminue lorsque le recouvrement augmente). Or le coefficient de collage initial de NO sur Pd étant égal à ≈ 1 , nous pensons que la probabilité de dissociation initiale est de ≈ 1 (i.e. à recouvrement nul, toute molécule arrivant sur le palladium se dissociera avant d'avoir la possibilité de se désorber).

2.3.3 Effet de la morphologie des agrégats

Les résultats relatifs aux quantités de NO adsorbées sont reportés figure 2.15 pour trois tailles d'agrégats représentatives de nos expériences. Pour un échantillon donné à une température donnée, les grandeurs correspondant aux graphes (a), (b) et (c) sont extraites d'un même signal d'adsorption-désorption de NO *stationnaire* (i.e. il ne s'agit pas d'adsorptions sur échantillons frais), de période $T=200$ sec, selon la méthode décrite au paragraphe 1.3.2.1. C'est pourquoi il est intéressant de présenter simultanément les trois graphes. Explicitons les grandeurs qui y figurent :

(a) $\theta_{\text{NO}}^{\text{off}}$: il s'agit du nombre de molécules NO désorbées lors de la demi-période de fermeture du jet, rapporté au nombre d'atomes de Pd en surface. Etant donné qu'une durée égale à $T/2$ était suffisante pour atteindre un (quasi) équilibre, que la dissociation est négligeable pour $T/2 < t < T$, que la recombinaison³¹ ($\text{N}_{\text{ad}} + \text{O}_{\text{ad}} \rightarrow \text{NO}$) est toujours négligeable, et que toutes les molécules non dissociées désorbent durant la seconde demi-période aux températures considérées ($T_s > 160^\circ\text{C}$), $\theta_{\text{NO}}^{\text{off}}$ représente bien un *recouvrement d'équilibre de NO moléculaire*, noté $\theta_{\text{NO}}^{\text{eq}}$.

(b) $\theta_{\text{NO}}^{\text{on}}$: c'est le nombre de molécules NO qui ont été adsorbées (puis, éventuellement, dissociées) au cours de la demi-période d'ouverture du jet, rapporté au nombre d'atomes de Pd en surface. $\theta_{\text{NO}}^{\text{on}}$ correspond donc à une *quantité totale adsorbée* (NO moléculaire plus dissocié) sur la surface des agrégats de Pd.³² Cette grandeur est exprimée en fraction de

³¹ La possibilité de recombinaison est écartée car, comme on peut le voir sur la figure 2.5, à une température donnée, $\theta_{\text{NO}}^{\text{off}}$ est toujours constant (le nombre de molécules NO désorbées ne dépend pas du nombre de molécules dissociées) et très inférieur à $\theta_{\text{NO}}^{\text{on}}$ (même si la recombinaison avait lieu, elle serait négligeable par rapport à la dissociation). Dans la référence [73], il est démontré qu'il n'y a pas de recombinaison $\text{N}_{\text{ad}} + \text{O}_{\text{ad}}$ sur Pd(111) à marches.

³² Remarquons que $\theta_{\text{NO}}^{\text{on}}$ est calculé en considérant que l'état stationnaire (pour lequel : (a) l'adsorption et la désorption se compensent, (b) la dissociation est négligeable) est atteint à $t=100$ s (voir paragraphe 1.3.2.1). Cette assertion étant fautive (voir figure 2.8), il faut la considérer comme une approximation. Cependant, la probabilité de dissociation étant faible à $t=100$ s, l'erreur commise est faible.

monocouche, mais n'est pas égale au recouvrement total à l'équilibre, car certains adsorbats formés par dissociation de NO à $t < T/2$, ne sont plus présents à $t = T/2$ (formation de N_2).

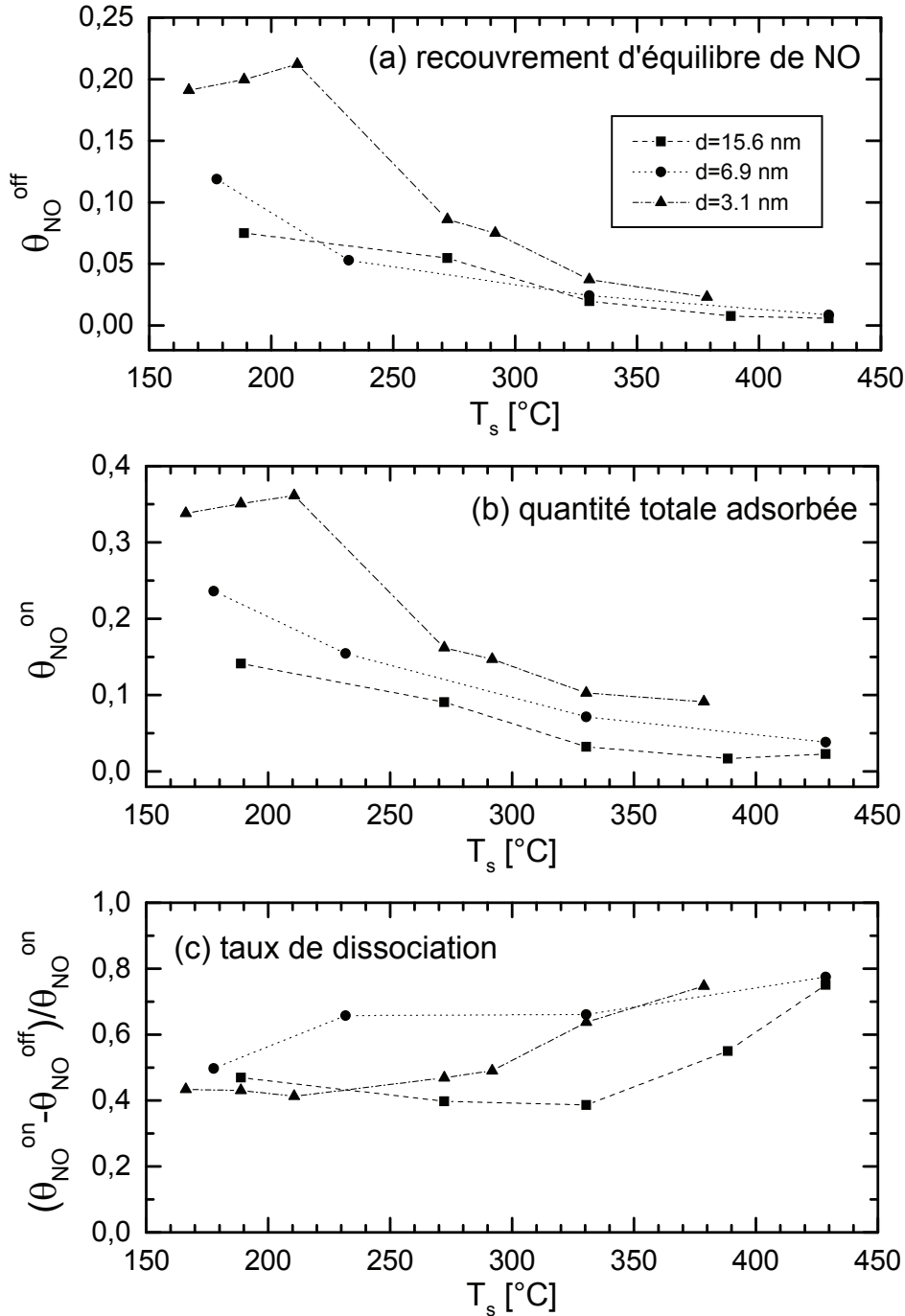


figure 2.15 : Recouvrement d'équilibre de NO moléculaire (a), quantité totale adsorbée (b) et taux de dissociation de NO (c) en fonction de la température pour trois types de catalyseur. (carrés : $d=15.6$ nm, $n_s=2.8 \times 10^{11}$ cm $^{-2}$, $A_c=48\%$; ronds : $d=6.9$ nm, $n_s=7.8 \times 10^{11}$ cm $^{-2}$, $A_c=31\%$; triangles : $d=3.1$ nm, $n_s=1.7 \times 10^{12}$ cm $^{-2}$, $A_c=14\%$).

(c) Par conséquent, la quantité $(\theta_{NO}^{on} - \theta_{NO}^{off}) / \theta_{NO}^{on}$ représente la fraction de molécules NO qui, parmi les molécules adsorbées pour $0 < t < T/2$, ne se sont pas désorbées pour $T/2 < t < T$,

i.e. la fraction de molécules irréversiblement adsorbées au cours de l'impulsion. Il s'agit donc d'un *taux (moyen) de dissociation de NO*, noté T_{diss} .

Recouvrement d'équilibre

Sur la figure 2.15a, on observe que $\theta_{\text{NO}}^{\text{eq}}$ augmente lorsque la température diminue.

Remarque : La représentation (non montrée ici) de $\log(\theta_{\text{NO}}^{\text{eq}})$ en fonction de $1/T_s$ montre une loi de variation linéaire avec une énergie d'activation $E_{\text{act}}=9\pm 2$ kcal/mol, toutefois difficile à interpréter. En effet, les signaux de NO ayant servi à son calcul ont été obtenus au moyen d'impulsions de NO « uniques », qui, contrairement aux impulsions « en modulation », font apparaître plusieurs temps de séjour caractéristiques, ce qui aboutit à l'obtention d'une énergie d'activation différente de l'énergie d'adsorption (voir paragraphes 1.3.2.2 et 2.3.1.3).

Le recouvrement d'équilibre est identique, aux erreurs de mesure près, sur les agrégats de grande taille (15.6 nm) et de taille intermédiaire (6.9 nm). En revanche, sur les agrégats de petite taille, il est nettement supérieur, et ceci d'autant plus que la température diminue : il est environ 2 fois supérieur à $\approx 300^\circ\text{C}$ et 3 fois supérieur à $\approx 200^\circ\text{C}$, où il est égal à $\approx 20\%$ de monocouche (pour le flux incident de NO considéré). Pour ces petits agrégats, la saturation intervient aux alentours de 200°C , alors qu'elle n'est pas encore atteinte dans le cas des tailles supérieures. Signalons que les résultats de la figure 2.15a sont confirmés sur les autres échantillons étudiés, i.e. de caractéristiques : $d=14.5$ nm, $n_s=2.4\times 10^{11}$ cm⁻², $A_c=45\%$ (grande taille) et $d=2.8$ nm, $n_s=1.7\times 10^{12}$ cm⁻², $A_c=11\%$ (petite taille).

Quantité totale adsorbée

D'après la figure 2.15b, la quantité totale adsorbée évolue de la même façon que le recouvrement d'équilibre avec la température. En revanche $\theta_{\text{NO}}^{\text{on}}$ augmente lorsque la taille des agrégats diminue, dans toute la gamme de températures. Ainsi à $T_s=200^\circ\text{C}$, par ordre décroissant de taille, la quantité totale adsorbée est de 13%, 20% et 36% de monocouche. Cette dernière valeur est la valeur maximale observée. Rappelons que ces résultats ont tous été obtenus après la phase initiale d'intense dissociation. C'est pourquoi les présentes valeurs de $\theta_{\text{NO}}^{\text{on}}$ sont très inférieures à celle obtenue dans le cas de la figure 2.5 : $\theta_{\text{NO}}^{\text{on}}=0.86$.

Nous avons vu au paragraphe 2.3.2 que la diffusion de NO sur MgO pouvait conduire à sa capture par les agrégats de Pd. Nous avons de plus montré que le flux d'adsorption de NO sur Pd *via* le support variait d'un catalyseur à l'autre. En particulier, les petits agrégats reçoivent davantage de NO que les agrégats de taille supérieure (comparer α_g/A_c entre les différents catalyseurs sur la figure 2.12). On ne peut donc interpréter *a priori* les variations observées de $\theta_{\text{NO}}^{\text{on}}$ et $\theta_{\text{NO}}^{\text{off}}$ en fonction de la taille des agrégats comme des effets de taille intrinsèques, puisque ces grandeurs dépendent du flux d'adsorption NO/Pd (la saturation étant rarement atteinte). Néanmoins, nous verrons au chapitre suivant que ces variations de recouvrement ont une incidence sur la vitesse de la réaction CO+NO, et qu'il est par conséquent nécessaire de

prendre en compte le rôle du support pour accéder à l'activité catalytique intrinsèque des agrégats.

Taux de dissociation

Contrairement au cas de $\theta_{\text{NO}}^{\text{on}}$ et $\theta_{\text{NO}}^{\text{off}}$, il est légitime de comparer directement les valeurs de T_{diss} entre les différents catalyseurs, car cette grandeur est obtenue en faisant le rapport de deux quantités adsorbées : le flux d'adsorption n'intervient pas.

Les résultats du graphe (c) de la figure 2.15 découlent directement des graphes (a) et (b) : toutes tailles d'agrégats et toutes températures confondues, le taux de dissociation varie entre 40 et 80%.

Remarque : Si les valeurs relatives (i.e. d'un échantillon à l'autre ou d'une température à l'autre) des taux de dissociation sont très fiables (vu que le calcul de T_{diss} ne nécessite aucun calibrage), il en va autrement des valeurs absolues. En effet, comme on l'a vu, l'équilibre d'adsorption-désorption réel étant rarement atteint au bout de $T/2=100$ secondes, ces valeurs (ainsi que les valeurs de $\theta_{\text{NO}}^{\text{on}}$) dépendent légèrement de la période choisie (ici $T=200$ sec). Il paraît donc raisonnable d'estimer l'erreur systématique à $\pm 20\%$.

Dans tous les cas, T_{diss} augmente globalement avec la température, passant de 40-55% à 200°C à 75-80% à 430°C. Dans le milieu de la gamme de températures ($T_s \approx 300^\circ\text{C}$), là où la réduction catalytique du NO par le CO sera la plus efficace (voir chapitre 3), le taux de dissociation est maximal pour les agrégats de taille intermédiaire ($T_{\text{diss}} \approx 65\%$), suivi des petits ($T_{\text{diss}} \approx 50\%$) puis des gros agrégats ($T_{\text{diss}} \approx 40\%$).

Attention : Il ne faut pas confondre le taux de dissociation que nous avons défini avec la probabilité de dissociation p_{diss} , qui est la probabilité qu'à une molécule *arrivant* sur le palladium de se dissocier. On peut évaluer une probabilité de dissociation moyenne $\langle p_{\text{diss}} \rangle$ en écrivant que parmi les $F_{\text{NO}}^{\text{inc}} \times 100$ molécules de NO qui sont arrivées sur le palladium pendant 100 s, $\theta_{\text{on}} - \theta_{\text{off}}$ « monocouches de molécules » ont été dissociées. En prenant une moyenne de toutes les données pour $\theta_{\text{on}} - \theta_{\text{off}}$, on obtient $\langle p_{\text{diss}} \rangle \approx (\theta_{\text{on}} - \theta_{\text{off}}) / (F_{\text{NO}}^{\text{inc}} \times 100) \approx 0.07 / 1.36 \approx 5\%$. Cette valeur (faible) est en accord avec les valeurs obtenues pour $v_{\text{N}_2} / F_{\text{NO}}^{\text{inc}}$ ($\approx 7\%$, voir paragraphe 2.3.1.2), et n'est pas incompatible avec des valeurs élevées de T_{diss} .

D'autres études, réalisées par désorption thermique programmée sur des agrégats de palladium supportés sur silice ou alumine, concluent que plus les agrégats sont petits, plus la dissociation est importante, du fait de la présence de davantage de sites de faible coordinence (arêtes, coins) [20,34,19]. En fait, cela n'est pas contradictoire avec nos résultats, étant donné que nous n'avons accès ici qu'à la « dissociation réversible ». En effet, nous avons vu que la vitesse de dissociation la plus élevée était mesurée sur le catalyseur frais, et qu'elle était en partie irréversible dans la gamme de températures considérée ($T_s < 450^\circ\text{C}$). Ainsi nos petits agrégats pourraient également être les plus réactifs, en regard de la « dissociation irréversible ».³³

³³ Les grandeurs auxquelles la TPD et le jet moléculaire pulsé donnent accès sont différentes à d'autres égards. En TPD, on adsorbe le(s) gaz, le plus souvent à température ambiante, puis l'on chauffe l'échantillon (au risque de provoquer une restructuration des agrégats). La dissociation est évaluée grâce à l'aire du (des) pic(s) de

2.4 Conclusion

Nous résumons ici les résultats concernant l'adsorption du monoxyde d'azote, qui a été étudiée dans la gamme de températures [160-430°C], pour des tailles d'agrégats comprises entre 2.8 et 45 nm.

Lorsqu'une molécule de NO arrive sur une surface de MgO(100), elle peut : (a) soit être réfléchi de façon spéculaire, (b) soit être réfléchi de façon diffuse sur les défauts ponctuels de la surface, (c) soit se physisorber. La probabilité de physisorption est de 0.56. Une molécule de NO physisorbée sur MgO a une certaine probabilité de diffuser jusqu'à un agrégat de palladium. Cette probabilité augmente lorsque la température diminue. Ainsi, à basse température ($T_s \leq 200^\circ\text{C}$), la longueur moyenne de diffusion de NO sur MgO est telle que toutes les molécules physisorbées sur le support seront capturées par les agrégats.³⁴ Au contraire, à haute température ($T_s \geq 400^\circ\text{C}$), la probabilité de capture tend vers zéro. Ce phénomène de capture des molécules physisorbées sur le support induit donc une vitesse globale d'adsorption du NO sur le palladium supérieure à la vitesse d'adsorption par impact direct, ce qui augmente le recouvrement en adsorbats (par rapport au cas où l'effet de capture serait absent). Cet effet aura d'importantes conséquences sur l'analyse de la vitesse de la réaction CO+NO (chapitre suivant).

Une molécule de NO (provenant directement de la phase gazeuse ou ayant transité par le support) qui rencontre un agrégat s'y physisorbe avec une probabilité de ≈ 1 . Elle peut ensuite, selon le recouvrement de la surface, se chimisorber (de façon dissociative ou moléculaire) ou bien se désorber. Une molécule chimisorbée peut ensuite se désorber. La probabilité de dissociation est de ≈ 1 à recouvrement nul, puis diminue lorsque le recouvrement augmente. La dissociation du NO produit des adsorbats d'oxygène et d'azote. L'adsorption irréversible de l'oxygène sur la surface des agrégats induit une diminution irréversible de leur capacité d'adsorption, par rapport à la surface vierge. Lorsque $T_s \geq 170^\circ\text{C}$, les adsorbats d'azote diffusent, s'associent et forment du N_2 gazeux. La diffusion de l'oxygène sous la surface et la désorption de l'azote permettent un renouvellement continu de la capacité de dissociation de la surface. Le taux moyen de dissociation reste ainsi compris entre 40 et 80%, selon la température et la morphologie du catalyseur. Deux temps caractéristiques de désorption du N_2 ont été mesurés, ce qui permet de supposer l'existence de deux énergies d'adsorption de l'azote sur le palladium. La désorption de l'azote fortement lié semble être l'étape limitante du processus de dissociation du NO. Par ailleurs, la production de N_2O est négligeable.

La chimisorption moléculaire est l'état concurrent de l'état dissocié. Elle est entièrement réversible aux températures considérées. L'énergie d'activation pour la désorption du NO est

désorption de N_2 (et de N_2O , s'il y a lieu), comparativement à l'aire du (des) pic(s) de NO (donc si tout l'azote ne se désorbe pas, le résultat est faussé). Dans notre cas, la dissociation est mesurée en calculant le taux *moyen* de molécules NO ne se désorbant pas. Les deux méthodes possèdent des limites, qui impliquent que les résultats associés sont difficilement comparables.

³⁴ Cela s'entend dans le cas précis de nos collections d'agrégats, dont la densité surfacique est élevée.

de 32 kcal/mol (au moins pour les agrégats de taille supérieure à 14 nm) à recouvrement intermédiaire ($0.01 < \theta_{\text{NO}} < 0.1$).

3 REDUCTION DU MONOXYDE D'AZOTE PAR LE MONOXYDE DE CARBONE

Article correspondant à ce chapitre : référence [87], « Reactivity of metal nanoclusters : nitric oxide adsorption and CO+NO reaction on Pd/MgO model catalysts ».

3.1 Introduction

Tout comme la réaction $\text{CO} + \text{O}_2$, la réaction $\text{CO} + \text{NO}$ est une des réactions-clé en matière de dépollution. Les moteurs à combustion interne des automobiles émettent des gaz polluants : monoxyde de carbone (CO), oxydes d'azote (NO_x) et hydrocarbures imbrûlés (H_xC_y). La réduction de ces émissions toxiques, par conversion en CO_2 , N_2 et H_2O , est le rôle du catalyseur « trois voies », qui a été introduit aux Etats-Unis à la fin des années 70. Placés entre le moteur et le pot d'échappement, les pots catalytiques utilisés par la majorité des constructeurs contiennent des particules de rhodium ($\approx 90\%$) et de platine ($\approx 10\%$). Dans certains cas, le palladium est aussi utilisé. Le rhodium est connu pour être le métal le plus efficace dans la réduction des NO_x en N_2 [88], et les catalyseurs trois voies actuels sont d'une efficacité indéniable. Cependant les catalyseurs à base de Rh-Pt s'avèrent moins durables et thermiquement moins stables que ceux qui contiennent uniquement du palladium. De plus le palladium est moins cher et plus abondant que le rhodium, et est très efficace dans l'oxydation des hydrocarbures. Le palladium, en conjonction avec un support adapté, pourrait donc constituer une alternative intéressante à Rh-Pt dans les années à venir. L'inconvénient majeur du palladium est qu'il est très sensible à l'empoisonnement par le plomb et le soufre. La constante amélioration des pots catalytiques, qui est rendue nécessaire par les exigences croissantes en matière de dépollution, nécessite une meilleure compréhension des réactions de réduction de NO_x , de façon à les rendre efficaces dans une large gamme de températures et de pressions, aussi bien pour les moteurs à essence que pour les moteurs diesel.

Jusqu'à présent, la réaction $\text{CO} + \text{NO}$ a surtout été étudiée sur le rhodium, car ce métal est très efficace dans la dissociation de la molécule NO, étape cruciale de la réaction. Le palladium étant un métal prometteur concernant son utilisation dans les catalyseurs « trois voies », plusieurs équipes se sont intéressées au système $(\text{CO} + \text{NO})/\text{Pd}$ ces dernières années, tant d'un point de vue appliqué (catalyseurs industriels à grande surface spécifique, réacteurs à pression atmosphérique) que fondamental (monocristaux, catalyseurs modèles supportés, réaction sous ultravide ou à pression intermédiaire). Pour autant, le mécanisme réactionnel est encore mal compris. Ce dernier est très sensible à la nature et à la structure du matériau catalyseur, ainsi qu'aux conditions de pression.

Concernant le rhodium, Zhdanov et Kasemo [89] ont passé en revue les différents modèles proposés pour décrire le mécanisme de la réaction. Ils s'appuient principalement sur

les données existantes sur Rh(111) dans des conditions d'ultravide. C'est le mécanisme suivant (modèle de Belton [90]) qui a été retenu³⁵ :



Le NO peut se dissocier, alors que l'adsorption du CO est moléculaire. La réaction de production de CO₂ est du type Langmuir-Hinshelwood (i.e. les deux réactifs doivent se chimisorber pour réagir). Les auteurs ont simulé la cinétique de réaction à l'aide d'un modèle en champ moyen (répartition uniforme des adsorbats), en tenant compte de la variation des constantes de vitesse avec les recouvrements en adsorbats. A basses pressions ($p_{\text{CO}}=p_{\text{NO}}=1 \times 10^{-7}$ Torr), ils obtiennent un assez bon accord avec les données expérimentales de vitesse de réaction en fonction de la température. D'après leur modèle, la vitesse de la réaction est contrôlée par la vitesse de dissociation du NO à basse température ($T_s < \approx 430$ K = T_s^{max} , maximum de réactivité), du fait du fort recouvrement en adsorbats. Le nombre de sites disponibles pour dissocier le NO augmente avec la température. Pour $T_s > 430$ K, les étapes limitantes de la réaction sont l'adsorption de NO et de CO (les recouvrements sont faibles). A plus hautes pressions de réactifs, on observe une augmentation de T_s^{max} .

L'étude de Oh et Eickel [84] est représentative des travaux sur les catalyseurs industriels. Ils ont étudié l'influence de la taille de particules de Rh/Al₂O₃ et de Rh/SiO₂ sur leur activité catalytique. Les catalyseurs sont élaborés par imprégnation³⁶ et le nombre d'atomes de rhodium en surface est déterminé par chimisorption d'hydrogène. Les réactions (CO+NO et CO+O₂) sont réalisées dans un réacteur à pression atmosphérique, où les réactifs représentent $\approx 2\%$ du volume, le reste étant constitué d'azote. On voit à quel point les conditions de ces expériences diffèrent de celles réalisées sous ultravide et sur des agrégats bien caractérisés. Les auteurs observent un effet de taille gigantesque dans le cas de la réaction CO+NO : le *turnover number* (nombre de molécules de CO₂ produites par seconde et par atome métallique

³⁵ Seule l'étape $\text{NO}_{\text{ad}} + \text{N}_{\text{ad}} \rightarrow \text{N}_2\text{O}$, qui est considérée par Belton, est négligée par Zhdanov et Kasemo.

³⁶ Les étapes de la préparation de ces catalyseurs industriels sont les suivantes. (1) Imprégnation d'une poudre d'oxyde (alumine, silice, etc.) par une solution de sels de métaux (par ex. ici : RhCl₃) ; des complexes se forment sur les OH de l'oxyde. (2) Filtrage et séchage. (3) Calcination à l'air à haute température ($\sim 500^\circ\text{C}$) ; dans notre exemple, formation de l'oxyde Rh₂O₃ par élimination de Cl et OH. (4) Réduction sous hydrogène à haute température (~ 200 à 300°C) ; Rh₂O₃ est réduit en Rh.

de surface) à 230°C est multiplié par 45 lorsque la taille des particules passe de 1 à 70 nm. Cet effet serait dû à une désorption plus lente des atomes d'azote issus de la dissociation du NO dans le cas des petits agrégats.

On retrouve des résultats similaires dans les travaux de l'équipe de D.W. Goodman [91,20,92,34] sur le palladium. Ils ont comparé l'activité de la réaction CO+NO sur des monocristaux (Pd(111), Pd(100), Pd(110)), des catalyseurs modèles supportés (Pd/Al₂O₃/Ta(110) et Pd/SiO₂/Mo(110)), et des catalyseurs à grande surface spécifique (i.e. catalyseurs industriels : Pd supporté sur poudre d'alumine). Ils observent la hiérarchie suivante concernant l'activité des surfaces de monocristaux : Pd(111) > Pd(100) > Pd(110). De plus, la réactivité des agrégats augmente avec leur taille, aussi bien dans le cas des catalyseurs industriels que dans celui des catalyseurs modèles. Ces résultats sont reportés sur la figure 3.1.

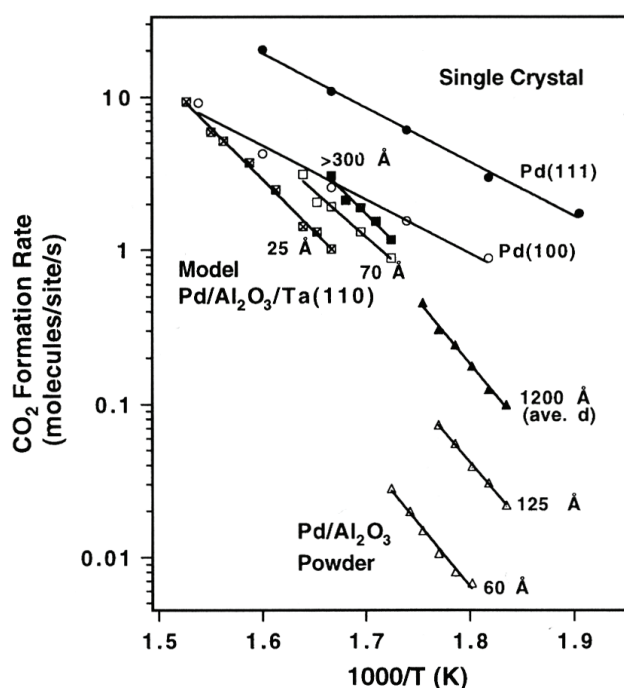


figure 3.1 : *Turnover number* de production de CO₂ en fonction de l'inverse de la température (diagramme d'Arrhénius) pour différents types de catalyseurs (réf. [34] p.237).

Visiblement, la réaction est beaucoup plus efficace sur les monocristaux que sur les catalyseurs industriels. Il faut toutefois remarquer que les gammes de températures considérées sont étroites. Dans la gamme globale de températures (250 à 400°C environ), la vitesse de production de CO₂ peut s'écrire : $v_{\text{CO}_2} = v_{\text{app}} \exp(-E_{\text{app}}/k_B T_s)$ (où v_{app} et E_{app} sont respectivement le préfacteur et l'énergie d'activation apparents associés à la réaction CO+NO), ce qui explique la représentation en diagramme d'Arrhénius. Les pressions utilisées sont élevées (par rapport à nos études sous ultravide), et sont différentes sur les catalyseurs industriels d'une part ($p_{\text{CO}}=4.4$ Torr et $p_{\text{NO}}=5.2$ Torr, avec une pression d'hélium : $p_{\text{He}} \approx 1$ atm,

réacteur à flux), et sur les monocristaux et les catalyseurs modèles supportés d'autre part ($p_{\text{CO}} \approx p_{\text{NO}} \approx 1$ Torr, réacteur en régime statique).³⁷

Les résultats vont dans le sens d'une augmentation de l'activité de la réaction $\text{CO} + \text{NO}$ avec la compacité de la surface des catalyseurs, ou avec la taille des agrégats. Dans le cas des monocristaux, l'explication avancée est la suivante. Premièrement, le rapport des recouvrements $\theta_{\text{NO}}/\theta_{\text{CO}}$ (qui d'ailleurs augmente avec la température) est plus élevé sur Pd(111) que sur Pd(100). Or la vitesse de réaction a été mesurée proportionnelle à $\approx p_{\text{NO}}^{1/2} p_{\text{CO}}^{-1}$. Donc la face (111) est favorisée par rapport à la face (100). Deuxièmement, les expériences de NO-TPD (voir paragraphe 2.1) et de (CO+NO)-TPR (Temperature Programmed Reaction) montrent que les surfaces plus ouvertes favorisent la formation et la stabilisation d'azote fortement chimisorbé (détectée par la présence d'un pic de N_2 à haute température), supposé inactif pour la réaction $\text{CO} + \text{NO}$ (vu qu'il ne se désorbe pas aux températures de réaction, son accumulation réduit la vitesse de dissociation du NO). Cela signifierait, d'après ces auteurs, que l'étape limitante de la réaction serait non pas la dissociation du NO, mais la désorption des adatoms d'azote fortement adsorbés.

L'augmentation de la réactivité avec la taille des agrégats est expliquée de la même manière : les petits agrégats seraient moins actifs car davantage empoisonnés par les adatoms d'azote, qui gênent l'adsorption de NO et sa dissociation. L'énergie d'adsorption de l'azote serait plus élevée sur les « défauts » (i.e. sites de faible coordinence), davantage présents sur les petits agrégats.

La sélectivité de la réaction est également sensible à la structure. Les plus petits agrégats supportés (2 nm) ne produisent pas de pic N_2O en TPD (uniquement N_2). Mais un pic de N_2O apparaît et croît lorsque la taille des agrégats augmente. Ce phénomène, observé à basse pression, n'est pas confirmé à plus haute pression sur les catalyseurs industriels et modèles : la sélectivité est indépendante de la taille des agrégats ($S_{\text{N}_2\text{O}} = v_{\text{N}_2\text{O}}/(v_{\text{N}_2} + v_{\text{N}_2\text{O}}) \approx 60\text{-}70\%$). Concernant les monocristaux, la surface Pd(111) produit plus de N_2O ($S_{\text{N}_2\text{O}} \approx 60\text{-}80\%$) que la surface (100) ($S_{\text{N}_2\text{O}} \approx 40\%$). Cela serait attribuable au plus fort recouvrement en NO sur Pd(111), favorisant la réaction $\text{CO} + 2\text{NO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{N}_2\text{O}$ par rapport à $\text{CO} + \text{NO} \rightarrow \text{CO}_2 + \frac{1}{2}\text{N}_2$.

Daté *et al.* [93] ont étudié le système (CO+NO)/Pt(100). A 440 K, pour des recouvrements en NO et CO voisins, une structure ordonnée $c(3 \times 2)$ est observée par diffraction d'électrons lents (LEED). La structure de coadsorption est formée d'îlots mixtes, dans lesquels le recouvrement total est de 0.33. D'autre part, par (CO+NO)-TPR, les auteurs observent une production de CO_2 « explosive » (pic étroit à 478 K), suivie par une production de N_2 plus progressive (pics à ≈ 490 K et à ≈ 720 K). La réaction semble avoir lieu à l'intérieur des îlots, dans lesquels CO et NO sont mélangés. Elle est initiée par la dissociation du NO, et

³⁷ Dans un réacteur à flux, les réactifs, portés par un gaz vecteur, circulent à travers le catalyseur. L'analyse des produits se fait en continu par chromatographie en phase gazeuse (le plus souvent). Dans ce cas, on peut avoir un vrai régime stationnaire. Dans un réacteur fonctionnant en régime statique, le mélange gazeux est introduit à température ambiante, puis on augmente rapidement la température. On prélève régulièrement une partie du mélange, dont on analyse la composition par chromatographie ou spectrométrie de masse. Les pressions partielles des réactifs et des produits évoluant au cours de l'expérience, on n'est jamais en régime stationnaire. Il est donc difficile de comparer entre elles les expériences réalisées dans les deux types de réacteur.

se termine du fait de la diminution du recouvrement en CO. La production de N_2O est très inférieure à la production de N_2 .

Enfin, sur Pt(100), des oscillations spatio-temporelles de la réaction ont été observées [94,95,96,97]. Elles sont causées par la variation périodique de la valeur du recouvrement en adsorbats, laquelle contrôle la dissociation du NO.

La technique de jet moléculaire pulsé va nous permettre d'étudier précisément la cinétique de la réaction ($CO+NO$) à basse pression sur notre catalyseur modèle, en régimes stationnaire et transitoire. L'analyse de l'influence de la pression de CO et de la température de la surface sur la cinétique, va nous permettre de clairement identifier les étapes du mécanisme qui déterminent la réaction. De plus, la prise en compte quantitative du rôle joué par le support lors de la réaction, nous autorisera à comparer les activités de différents catalyseurs. Cette comparaison fera apparaître une corrélation entre la dissociation du NO et sa réaction avec le CO.

3.2 Mécanisme réactionnel

3.2.1 Régime stationnaire

3.2.1.1 Effet de la température du catalyseur

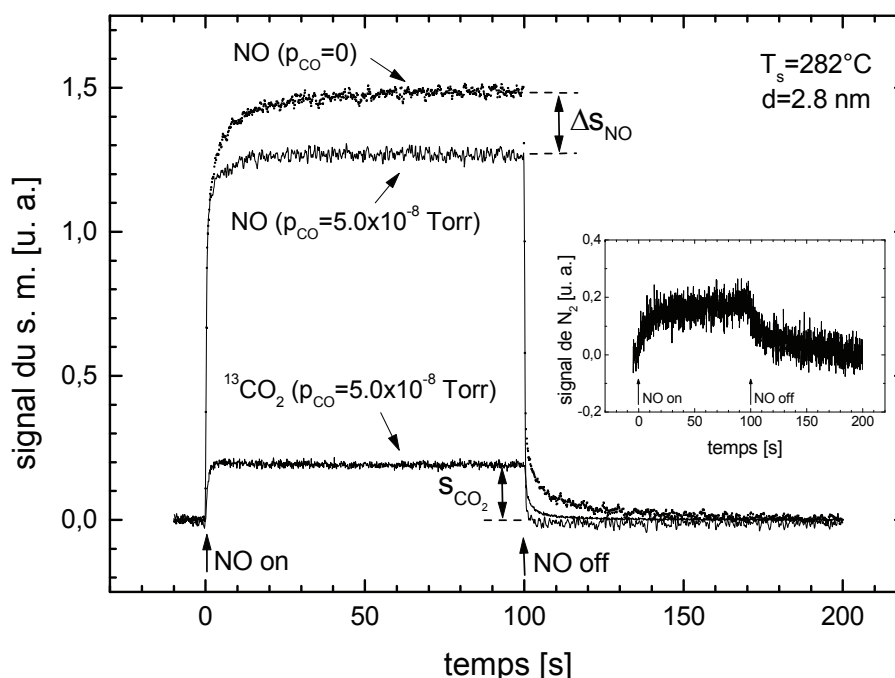


figure 3.2 : Exemples de signaux de NO, $^{13}CO_2$ et N_2 pendant la réaction (ici à $p_{CO}=5.0 \times 10^{-8}$ Torr, avec du ^{13}CO isotopique) à $282^\circ C$. Le signal de NO pendant la réaction (en trait plein) est comparé au signal de NO hors réaction (en pointillés) pour extraire la vitesse stationnaire de consommation de NO, proportionnelle à ΔS_{NO} . De même, la vitesse stationnaire de production de CO_2 est proportionnelle à S_{CO_2} . En insert, un signal de N_2 pendant la réaction est représenté.

Les expériences de réaction CO+NO sont réalisées en exposant l'échantillon de Pd/MgO (maintenu à une température donnée) à une pression isotrope fixe de CO et à une impulsion de NO suffisamment longue pour que la vitesse de désorption des produits de réaction soit stationnaire. Cette mesure de vitesse stationnaire est réalisée dans toute la gamme de températures où la réaction se produit. En général, la première expérience de réaction est réalisée à la température du dépôt de Pd ($T_s=430^\circ\text{C}$), puis l'on fait décroître T_s jusqu'à une température minimale de 120°C . Cette méthode permet de minimiser l'éventuelle évolution de la morphologie des agrégats induite par la température au cours d'une série d'expériences.

Avant d'exposer les résultats de vitesse stationnaire, nous montrons des exemples de signaux de NO, CO₂ et N₂ pendant la réaction sur la figure 3.2. La vitesse stationnaire de production de CO₂ est proportionnelle à s_{CO_2} . La vitesse stationnaire de consommation de NO (utilisée plus loin dans ce chapitre) est proportionnelle à Δs_{NO} , où $\Delta s_{\text{NO}} = s_{\text{NO}}^{\text{sta}}(p_{\text{CO}}=0) - s_{\text{NO}}^{\text{sta}}(p_{\text{CO}} \neq 0)$ (remarquons que $s_{\text{NO}}^{\text{sta}}(p_{\text{CO}}=0) = s_{\text{max}}$, c.f. figure 1.4). Comme on peut le voir dans l'insert, le rapport signal/bruit de N₂ est assez faible, du fait de la présence de ¹²CO résiduel (même rapport masse/charge : m/e=28). De ce fait, la cinétique de formation de l'azote pendant la réaction n'a pas pu être précisément étudiée.

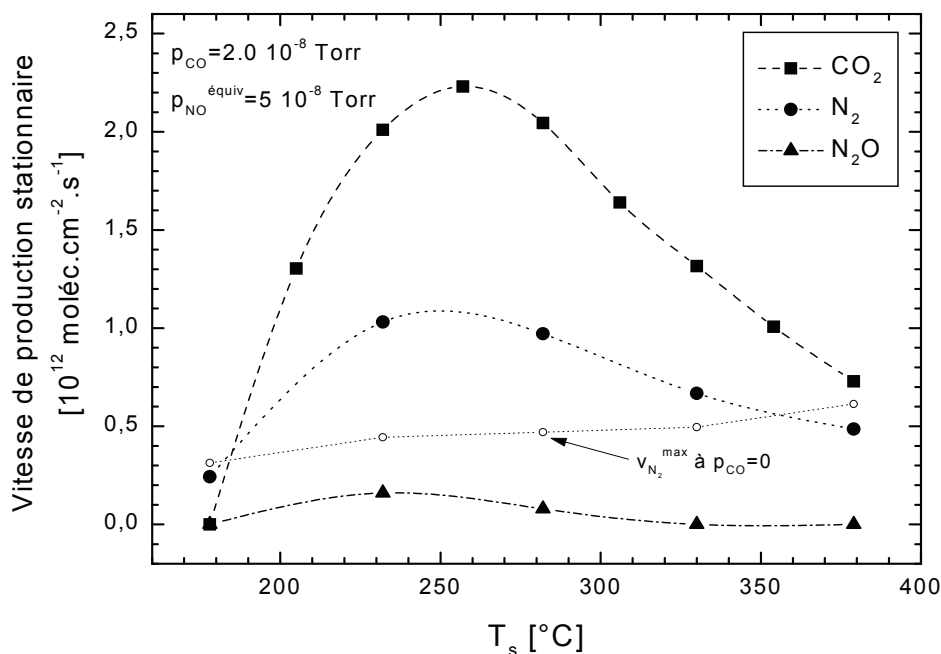


figure 3.3 : Vitesses stationnaires de production de CO₂, N₂ et N₂O en fonction de la température sur un échantillon de Pd/MgO de caractéristiques : $d=2.8$ nm, $n_s=1.7 \times 10^{12}$ cm⁻², $A_c=11\%$. A titre de comparaison, on a représenté (petits cercles évidés) la vitesse maximale de production de N₂ à pression de CO nulle (i.e. adsorption de NO simple).

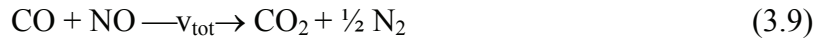
La figure 3.3 permet d'apprécier la gamme de températures pour laquelle la réaction a lieu et la nature des produits de réaction. Il s'agit du cas particulier d'agrégats de taille 2.8 nm à un pression partielle de CO de 2.0×10^{-8} Torr, mais le comportement qualitatif est, nous le

verrons par la suite, applicable à toute la gamme de tailles. On peut faire les observations suivantes :

- La production de CO_2 est nulle au-dessous de $T_s \approx 180^\circ\text{C}$. Au-dessus de cette température, elle augmente fortement lorsque T_s augmente, passe par un maximum aux alentours de 260°C , puis diminue « doucement » au fur et à mesure que T_s augmente.
- La réaction $\text{CO} + \text{NO}$ produit essentiellement les gaz CO_2 et N_2 . Du protoxyde d'azote N_2O est produit à $T_s < \approx 300^\circ\text{C}$, mais en quantité négligeable par rapport aux deux autres gaz.
- Dans la gamme $230 \leq T_s \leq 330^\circ\text{C}$, on a :

$$v_{\text{CO}_2}^{\text{sta}}/v_{\text{N}_2}^{\text{sta}} = 2.01 \pm 0.08 \quad (3.8)$$

On en déduit que, si la non-correction de sensibilité du spectromètre de masse aux gaz CO_2 et N_2 (approximation (1.51)) est justifiée, alors la réaction globale peut s'écrire (en négligeant N_2O):



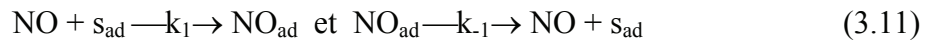
Ainsi la vitesse globale (ou totale) de réaction s'écrit :

$$v_{\text{tot}} = v_{\text{CO}_2} = 2 v_{\text{N}_2} = v_{\text{NO}}^{\text{réac}} = v_{\text{CO}}^{\text{réac}} \quad (3.10)$$

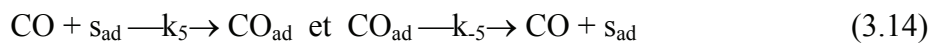
où $v_{\text{NO}}^{\text{réac}}$ et $v_{\text{CO}}^{\text{réac}}$ sont les vitesses de réaction (ou de consommation) de NO et de CO , respectivement. Il sera donc équivalent de parler de « vitesse de réaction » ou de « vitesse de production de CO_2 ».

Pour $T_s > 330^\circ\text{C}$, la stœchiométrie n'est plus respectée car la production de CO_2 chute plus rapidement que la production de N_2 , dont la vitesse tend approximativement vers la vitesse de production de N_2 à pression de CO nulle.

A la lumière des observations précédentes, il est dès à présent possible d'envisager un mécanisme simple pour la réaction $\text{CO} + \text{NO}$. Nous verrons que ce dernier est en accord avec tous les résultats présentés dans ce chapitre. Les étapes mettant en jeu les molécules azotées sont identiques à celles introduites au chapitre précédent (équations (2.18) et (2.20)) :



On a éludé l'étape (3) (équation (2.19)) qui correspondait à la diffusion d'oxygène adsorbé sous la surface du palladium. Ce processus pourrait aussi intervenir durant la réaction $\text{CO} + \text{NO}$, mais son occurrence n'est pas nécessaire pour rendre compte des résultats obtenus. D'autre part on a négligé la formation de N_2O . Les équations précédentes sont complétées par les étapes d'adsorption-désorption moléculaire de CO et d'oxydation du CO adsorbé :



Ce mécanisme est le plus communément admis. Il implique que la réaction est conditionnée par la dissociation préalable du NO. Le CO va ensuite pouvoir réagir avec l'oxygène adsorbé issu de cette dissociation, et former du CO₂.

Sur la figure 3.3, les points correspondant à la production de N₂ à $p_{\text{CO}}=0$ (production transitoire maximale au cours d'une impulsion de NO) permettent de se rendre compte de l'effet du CO sur la production de N₂. Pour $180^\circ\text{C} < T_s < 380^\circ\text{C}$, $v_{\text{N}_2}^{\text{max}}(p_{\text{CO}}=0)$ augmente très doucement. On a vu (paragraphe 2.3.1.2) qu'au cours de l'exposition au NO, v_{N_2} , après être passée par un maximum, décroissait lentement ; cette décroissance a été expliquée par une saturation progressive des sites de dissociation de NO, la dissociation étant plus rapide que la désorption de N₂. L'action du CO va être de libérer les sites de dissociation occupés par O_{ad} selon le mécanisme (3.15), ce qui donne lieu à une production stable de N₂ au cours de l'exposition au NO. Plus on se rapproche de $T_s \approx 260^\circ\text{C}$, plus l'oxydation du CO est efficace (si p_{CO} est suffisante) et plus $v_{\text{N}_2}^{\text{sta}}(p_{\text{CO}} \neq 0)$ est supérieure à $v_{\text{N}_2}^{\text{max}}(p_{\text{CO}}=0)$.

3.2.1.2 Effet de la pression partielle de CO

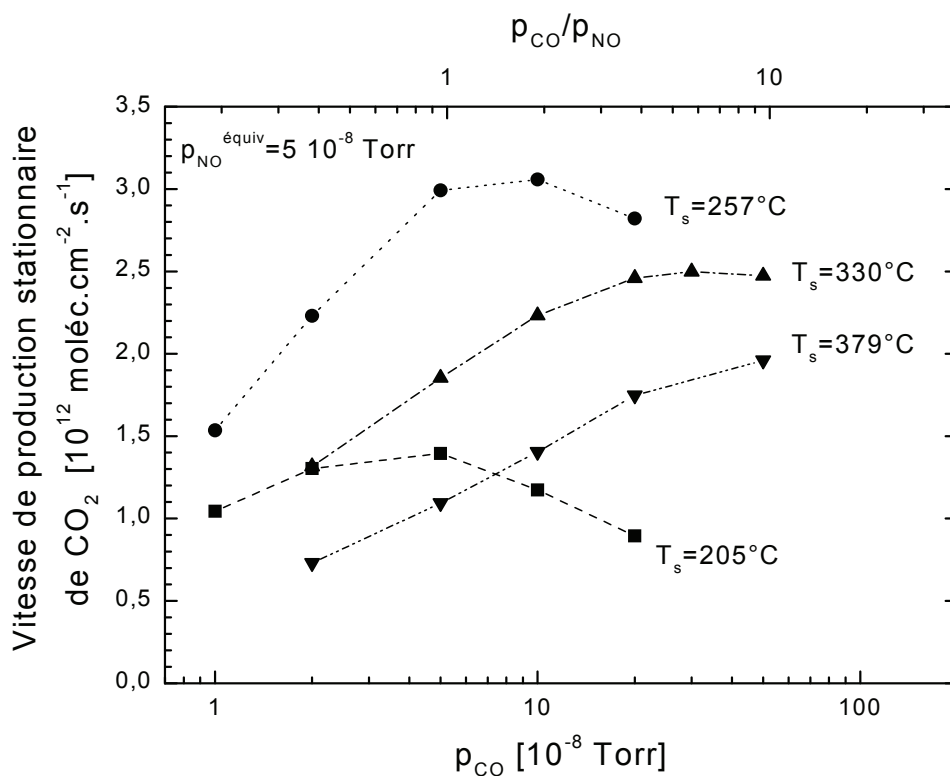


figure 3.4 : Vitesse de réaction en fonction de la pression partielle de CO à différentes températures pour un échantillon de caractéristiques : $d=2.8 \text{ nm}$, $n_s=1.7 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$, $A_c=11\%$. La valeur du rapport $p_{\text{CO}}/p_{\text{NO}}$ est indiquée sur l'axe des abscisses supérieur.

La figure 3.4 représente l'évolution de la vitesse de la réaction CO+NO en fonction de la pression partielle de CO (rappelons que p_{NO} , la pression partielle équivalente au flux du jet moléculaire de NO, est fixe) sur le même échantillon que précédemment. Il apparaît que le

comportement en pression est fortement dépendant de la température de la surface. On peut distinguer deux régimes réactionnels extrêmes :

- A basse température (courbe à $T_s=205^\circ\text{C}$, et partie gauche de la courbe de la figure 3.3), dès que $p_{\text{CO}}/p_{\text{NO}} > \approx 1$ la vitesse diminue lorsque $p_{\text{CO}}/p_{\text{NO}}$ augmente. En particulier, à $T_s=205^\circ\text{C}$ et pour $5 \times 10^{-8} \leq p_{\text{CO}} \leq 2 \times 10^{-7}$ Torr, v_{CO_2} est proportionnelle à $p_{\text{CO}}^{-0.3}$.
- A haute température (courbe à $T_s=379^\circ\text{C}$, et partie droite de la courbe de la figure 3.3), dans toute la gamme de pressions explorée ($0.2 \leq p_{\text{CO}}/p_{\text{NO}} \leq 10$), la vitesse augmente avec $p_{\text{CO}}/p_{\text{NO}}$. En particulier, à $T_s=379^\circ\text{C}$ et pour $2 \times 10^{-8} \leq p_{\text{CO}} \leq 2 \times 10^{-7}$ Torr, v_{CO_2} est proportionnelle à $p_{\text{CO}}^{0.4}$.

Entre ces deux cas limites, la réaction suit un comportement intermédiaire. En particulier, à la température la plus favorable à la réaction (courbe à $T_s=257^\circ\text{C}$), la vitesse chute à partir de $p_{\text{CO}}/p_{\text{NO}} > \approx 2$.

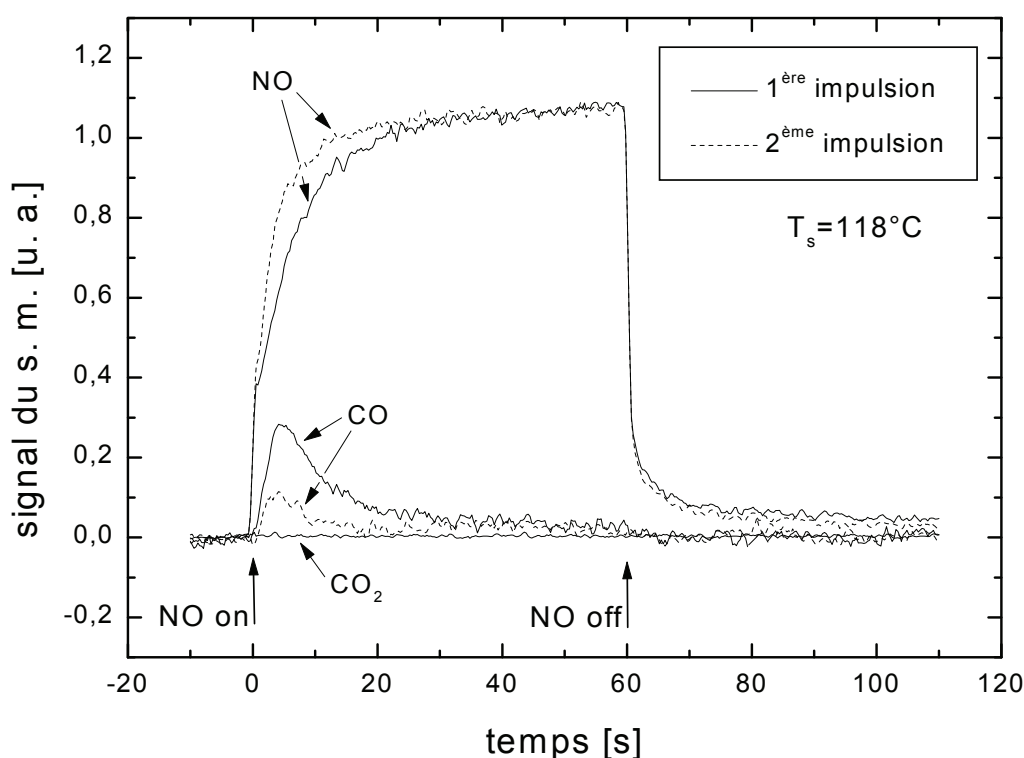


figure 3.5 : Expériences d'adsorption-désorption de NO sur une couche saturée (exposition de 3 Langmuir) de CO adsorbé, à $T_s=118^\circ\text{C}$, sur un échantillon de caractéristiques : $d=3.1$ nm, $n_s=1.7 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$, $A_c=14\%$. Les signaux correspondant aux différents gaz détectés (NO, CO et CO_2) sont indiqués par des flèches. A la suite de la 1^{ère} impulsion de NO (traits pleins), une 2^{ème} impulsion est envoyée pour comparer (tirets).

Confrontons ces résultats avec le mécanisme simple envisagé au paragraphe précédent. Nous venons de voir qu'à basse température, l'augmentation de la quantité de CO adsorbé est défavorable. Cela signifie que : (a) soit le CO empêche l'adsorption de NO sur la surface, (b) soit un excès de CO gêne la réaction du NO à la surface (dissociation puis réaction avec CO, ou autre mécanisme).

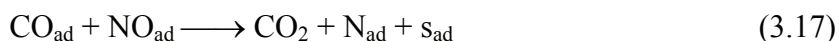
L'hypothèse (a) a pu être invalidée par l'expérience suivante : on adsorbe du CO à saturation à basse température (telle que le CO ne se désorbe pas), on évacue le CO gazeux résiduel, puis on expose l'échantillon au NO tout en détectant les espèces (ré)émises. Le résultat de cette expérience apparaît sur la figure 3.5. Lors de la première exposition de l'échantillon au NO, une grande quantité de CO est détectée. L'exposition suivante fait apparaître une plus faible quantité de CO désorbé. De plus la comparaison des deux signaux de NO montre que la quantité de NO adsorbée lors de la première impulsion est supérieure à la quantité adsorbée lors de l'impulsion suivante (à cette température, l'adsorption du NO est en partie irréversible). Dans les deux cas, la production de CO₂ est nulle. En effet l'expérience a été réalisée à une température où la dissociation du NO et la réaction CO+NO n'ont pas lieu afin d'éviter toute confusion.

On en déduit que l'adsorption de NO n'est pas inhibée par l'existence d'une couche saturée de CO à la surface du palladium ; le NO s'adsorbe en déplaçant une partie du CO préadsorbé, ce qui se traduit par la désorption du CO. Ce résultat est en accord avec les observations de Daté *et al.* sur Pd(100) [93], qui décrivent un affaiblissement de la liaison CO-métal sous l'effet de la coadsorption avec NO.

De ce fait, c'est l'hypothèse (b) précédente qu'il faut retenir : la présence d'une grande quantité de CO chimisorbé inhibe la possibilité de réaction du NO. Or le fait que v_{CO_2} décroisse avec p_{CO} est incompatible avec un mécanisme réactionnel du type :



Ce mécanisme, du type Eley-Rideal, a été introduit par Davies et Lambert sur Pd(331) [72]. Xi *et al.* ont pour leur part interprété leurs résultats sur Pd polycristallin en supposant que la réaction était limitée par une étape de type Langmuir-Hinshelwood [98]:



où le CO et le NO adsorbés se recombinaient directement, sans dissociation préalable de NO_{ad}. Ce mécanisme, fort contesté, peut également être rejeté dans notre cas. En effet, dans un tel mécanisme, si l'adsorption du NO n'est pas gênée par la présence de CO (comme on l'a vu, à condition que la pression de CO soit « raisonnable »), la vitesse de la réaction devrait augmenter avec p_{CO} ou être indépendante de p_{CO} dans une large gamme de pressions de CO. On en déduit que le seul mécanisme plausible reste le mécanisme (3.12), i.e. la dissociation du NO (suivie de la réaction CO_{ad}+O_{ad}), qui semble être l'étape limitante de la réaction. A basse température, le fort encombrement stérique, dû à la grande quantité d'adsorbats sur la surface, gêne la dissociation du NO (c.f. chapitre 2), ce qui implique une vitesse de réaction faible. Lorsque p_{CO} augmente, le recouvrement total de la surface augmente, ce qui réduit encore la vitesse de la réaction. L'effet est similaire lorsqu'on réduit la température (à pression de CO fixe) : les recouvrements en NO et CO augmentent, et la vitesse de réaction diminue (voir figure 3.3, partie gauche de la courbe). Comme sur Rh [90,89] et Pt [97], le mécanisme incluant la dissociation du NO sur Pd est le plus couramment admis [93,34,99,100].

A haute température, l'augmentation de la pression de CO est toujours favorable à la réaction (au moins jusqu'à $p_{\text{CO}}/p_{\text{NO}}=10$). Ce résultat s'interprète aisément par le fait que la

réaction est alors limitée par l'adsorption du CO (i.e. l'étape (5) de l'équation (3.14) est l'étape la plus lente). Cela permet aussi d'expliquer la décroissance de l'activité catalytique avec la température dès que $T_s > T_s^{\max}$ (voir figure 3.3, partie droite de la courbe), où T_s^{\max} est la température pour laquelle, à pressions partielles de réactifs fixes, v_{CO_2} est maximale ($T_s^{\max} \approx 260$ à 280°C selon la pression de CO et la morphologie du catalyseur). Aux alentours de 400°C , le recouvrement en CO devient si faible que l'oxygène issu de la dissociation du NO ne peut plus réagir avec le CO : la vitesse de production de CO_2 s'annule.

On peut comprendre pourquoi l'adsorption du CO limite la réaction (i.e. la désorption du CO est trop rapide) dans la gamme des hautes températures et/ou des basses pressions de CO, en comparant les constantes de vitesse de désorption des molécules CO et NO. Pour NO, nous avons obtenu :

$$k_{\text{dés}}^{\text{NO}} = 10^{13} \text{ s}^{-1} \exp(-32 \text{ kcal/mol} / k_B T_s) \quad (3.18)$$

Dans des conditions semblables aux nôtres, C. Duriez a étudié lors de sa thèse [60,16] la cinétique d'adsorption-désorption du CO sur des agrégats de Pd de taille moyenne 7 nm ; il a obtenu :

$$k_{\text{dés}}^{\text{CO}} = 10^{15.5} \text{ s}^{-1} \exp(-29.6 \text{ kcal/mol} / k_B T_s) \quad (3.19)$$

Cela donne : $k_{\text{dés}}^{\text{CO}} / k_{\text{dés}}^{\text{NO}} = 2.6 \times 10^3$ à $T_s = 300^\circ\text{C}$, d'où un recouvrement d'équilibre en CO forcément très inférieur au recouvrement en NO.

3.2.2 Régime transitoire

Dans le paragraphe précédent consacré au régime stationnaire, nous avons discuté de l'influence de la température et de la pression de CO sur la cinétique de la réaction. Nous avons pu distinguer deux régimes extrêmes : un régime R_1 (basse T_s) dans lequel la réaction est limitée par la dissociation du NO, et un régime R_2 (haute T_s) dans lequel la réaction est limitée par l'adsorption du CO. Nous avons fait ces analyses qualitatives sur un même échantillon ($d=2.8$ nm), mais nous avons vérifié qu'elles restaient valables pour les autres échantillons. Nous allons à présent analyser la cinétique de réaction transitoire sur cet échantillon. Les signaux transitoires de NO et de CO_2 vont nous permettre de confirmer nos observations et/ou de valider certaines de nos hypothèses.

La figure 3.6 représente des impulsions de NO dans deux cas distincts. Les courbes en pointillés sont des signaux d'adsorption-désorption de NO simples, en l'absence de CO. Les courbes en trait plein sont des signaux de NO pendant la réaction ($p_{\text{CO}} = 5 \times 10^{-8}$ Torr). Les signaux du haut ont été enregistrés à 232°C , i.e. à $T_s < T_s^{\max}$ (température du maximum d'activité catalytique : $T_s^{\max} \approx 260^\circ\text{C}$ pour la valeur considérée de p_{CO}), c'est-à-dire dans le régime R_1 . Les signaux du bas, enregistrés à 282°C , correspondent au régime R_2 .

La première observation –évidente– est que le signal de NO stationnaire pendant la réaction est moins intense que le signal hors réaction : le NO est consommé par la réaction. La différence entre le signal stationnaire en pointillés et le signal stationnaire en trait plein est proportionnelle à la vitesse de consommation de NO. Deuxièmement, le recouvrement de NO moléculaire stationnaire (qui est proportionnel à l'intégrale du signal entre $t=t_{\text{off}}=100$ s et

$t=T=200$ s, « aire droite ») diminue en présence de CO. C'est ici qu'apparaît la différence entre les deux régimes réactionnels. A $T_s=232^\circ\text{C}$, ce recouvrement est non nul, alors qu'il est quasi nul à $T_s=282^\circ\text{C}$. Cela confirme la nature des deux régimes. En régime R_1 , la réaction est limitée par la dissociation du NO. Le recouvrement total en adsorbats est trop élevé, ce qui gêne la dissociation. Il reste donc du NO non dissocié, que l'on voit se désorber (au moins en partie) lorsqu'on ferme le jet de NO. En régime R_2 , la réaction est limitée par l'adsorption du CO. La dissociation n'est pas inhibée car le recouvrement de la surface est faible. La quantité de NO moléculaire chimisorbé est donc négligeable, ce qui se traduit par l'absence de NO désorbé à $t>t_{\text{off}}$ en présence de CO.

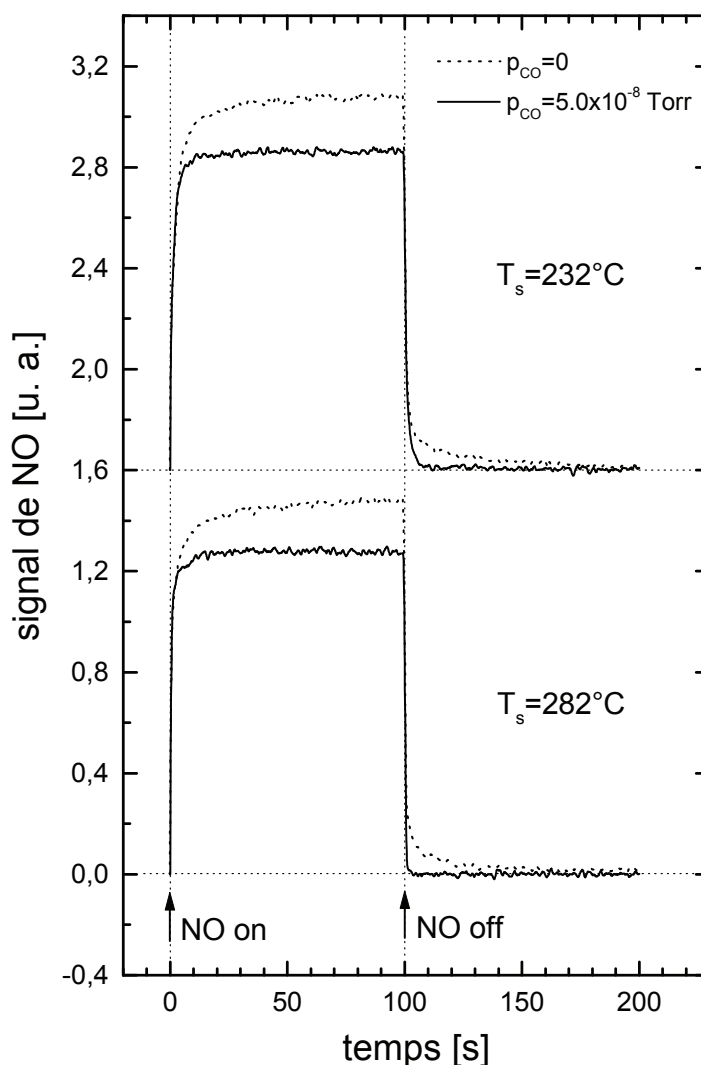


figure 3.6 : Impulsions de NO en l'absence de CO ($p_{\text{CO}}=0$, pointillés) et en présence d'une pression isotrope fixe de CO ($p_{\text{CO}}=5 \times 10^{-8}$ Torr, trait plein), à deux températures différentes. Caractéristiques de l'échantillon : $d=2.8$ nm, $n_s=1.7 \times 10^{12}$ cm $^{-2}$, $A_c=11\%$.

Sur la figure 3.7, nous nous intéressons à présent à la cinétique de formation de CO_2 pour trois valeurs de la température, et différentes valeurs de p_{CO} . Nous allons considérer chaque température indépendamment, et nous focaliser principalement sur la zone de diminution de

v_{CO_2} après fermeture du jet de NO, qui est plus directement interprétable que la zone d'augmentation de v_{CO_2} et d'installation du régime stationnaire après ouverture du jet.

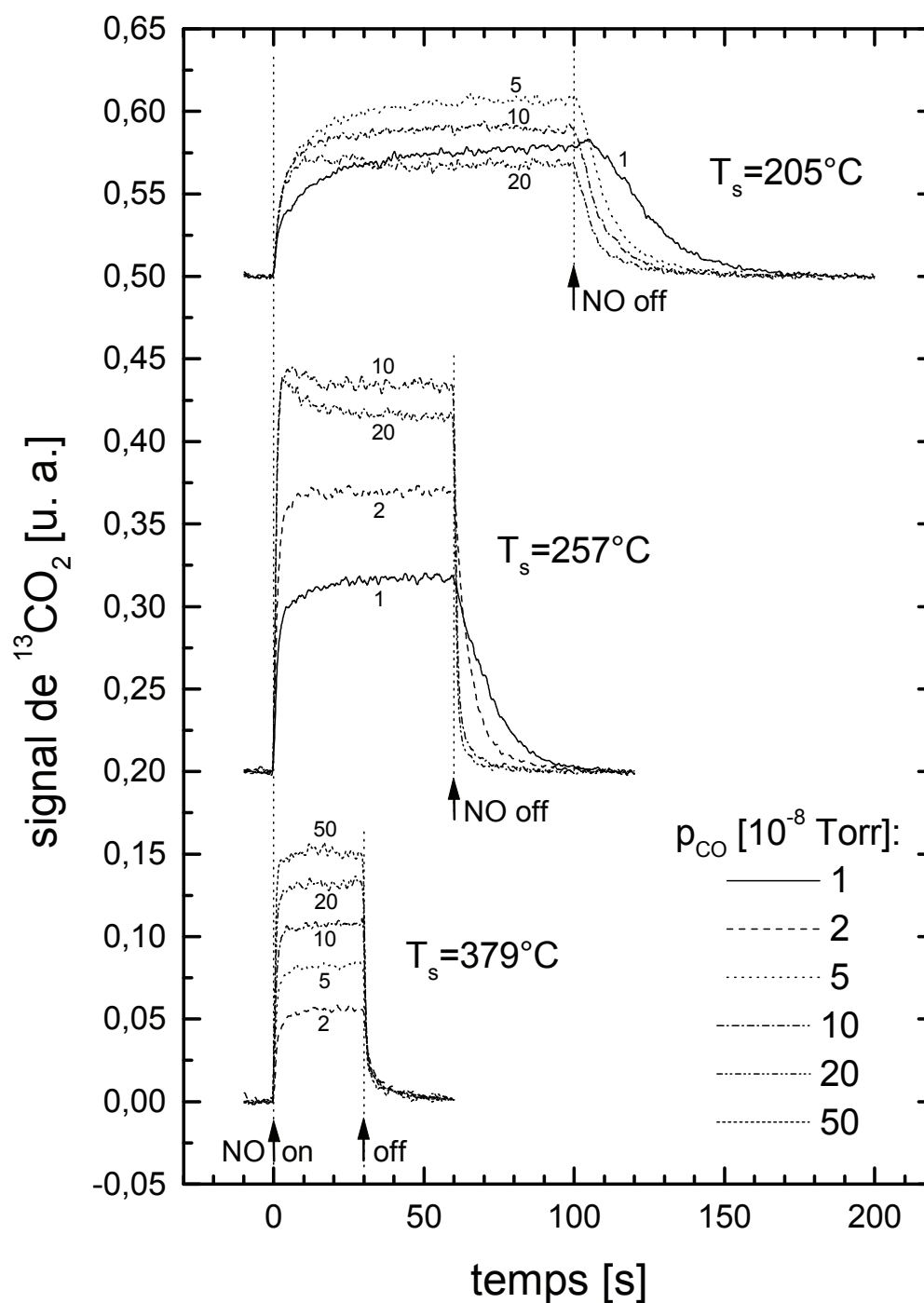


figure 3.7 : Signaux de CO_2 enregistrés lors d'une impulsion de NO, à différentes températures, et pour différentes valeurs de la pression de CO. Pour plus de clarté, les courbes sont repérées par un nombre égal à la pression de CO exprimée en 10^{-8} Torr. Caractéristiques de l'échantillon : $d=2.8$ nm, $n_s=1.7 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$, $A_c=11\%$.

La cinétique de diminution de v_{CO_2} que l'on observe après fermeture du jet de NO est bien due à la réaction, et non pas au temps de séjour du CO_2 sur la surface (ce dernier est très faible

et non mesurable à notre échelle de temps [101]). Or chaque molécule de CO_2 provient d'un adatome d'oxygène. Il reste donc à savoir si la quantité d'oxygène responsable de la formation de CO_2 à $t > t_{\text{off}}$ (cette quantité d'oxygène est proportionnelle à l'intégrale du signal de CO_2 entre t_{off} et t_{∞} , i.e. à l'« aire droite ») est égale au nombre d'atomes d'oxygène adsorbés à $t = t_{\text{off}}$, $N_{\text{O}}^{\text{sta}}$ (régime stationnaire), ou si les atomes d'oxygène sont produits tout au long de la période $t_{\text{off}} < t < t_{\infty}$.

La première hypothèse (a) ne permet pas d'expliquer l'ensemble de nos observations, car on s'attend à ce que le recouvrement stationnaire en oxygène augmente avec la température, car la réaction est de moins en moins limitée par la dissociation du NO (qui produit l'oxygène) quand la température augmente (à pressions de réactifs constantes). Autrement dit, à basse température, si la pression de CO est suffisante (par ex. : 5×10^{-8} Torr à 205°C), tout atome d'oxygène issu de la dissociation du NO est immédiatement consommé par le CO. Or on observe une diminution de l'aire droite du signal de CO_2 lorsque la température augmente.

On en déduit que la seconde hypothèse (b) est également nécessaire pour expliquer nos observations. Cela suppose que la dissociation a lieu aussi après fermeture du jet de NO. Cela n'est pas contradictoire avec nos expériences d'adsorption de NO à pression de CO nulle (où nous avons observé que la dissociation du NO après fermeture du jet était négligeable), car en présence de CO la surface est en permanence nettoyée de son oxygène, ce qui accélère la dissociation.³⁸

Les deux hypothèses précédentes sont à considérer pour expliquer les expériences dans toutes les conditions. Dans le cas (a) pur, le nombre de molécules de CO_2 produites après fermeture du jet, $N_{\text{CO}_2}(t > t_{\text{off}})$, est égal à $N_{\text{O}}^{\text{sta}}$. Dans le cas (b) pur, $N_{\text{CO}_2}(t > t_{\text{off}})$ doit être proportionnel au nombre de molécules de NO adsorbées à $t = t_{\text{off}}$, $N_{\text{NO}}^{\text{sta}}$ (une certaine quantité de ces molécules va se dissocier à $t > t_{\text{off}}$, le reste va se désorber intact).

Considérons les courbes à 205°C . On voit que $N_{\text{CO}_2}(t > t_{\text{off}})$ diminue lorsque p_{CO} augmente. Cela est dû au fait que, dans ce domaine de fort recouvrement en NO, l'augmentation de p_{CO} engendre une diminution de $N_{\text{NO}}^{\text{sta}}$ (NO et CO sont en compétition pour l'adsorption), d'où la diminution observée de l'aire droite du signal de CO_2 . A cette température, c'est donc le cas (b) qui domine.

D'autre part, toujours à 205°C , pour la plus faible valeur de p_{CO} (1×10^{-8} Torr), on observe un maintien de la vitesse stationnaire de production de CO_2 jusqu'à $t \approx t_{\text{off}} + 6$ s. Cela peut être attribué à un phénomène d'inhibition de l'adsorption de CO. En effet, à basse température et faible pression de CO, le recouvrement stationnaire en NO est élevé, et le recouvrement stationnaire en CO est faible, et cela d'autant plus que le NO sort gagnant de la compétition avec le CO pour les sites d'adsorption [93]. Lorsqu'on ferme le jet, une partie du NO se désorbe (pendant que l'autre partie se dissocie) avec un temps caractéristique du même ordre de grandeur que le temps caractéristique de décroissance de v_{CO_2} à $t > t_{\text{off}}$ ($\tau \approx 40$ s). Durant la désorption du NO, le CO peut s'adsorber davantage et réagir avec l'oxygène, ce qui accélère

³⁸ D'où le terme de réaction « autocatalytique » ou « explosive » [93] : le CO consomme l'oxygène, ce qui libère des sites pour la dissociation du NO, ce qui provoque une accélération de la réaction, etc. Ce phénomène est à l'origine des oscillations cinétiques observée pour $(\text{CO} + \text{NO})/\text{Pt}(100)$ [97].

la réaction et prolonge donc sa durée après fermeture du jet (jusqu'à consommation complète de l'oxygène). Nous observerons et modéliserons un phénomène similaire dans le cas de la réaction $\text{CO} + \text{O}_2$ au chapitre 4.

Considérons les courbes à 257°C. Les aires droites du signal de CO_2 ont globalement diminué par rapport à la température 205°C. Cela est dû au fait que $N_{\text{NO}}^{\text{sta}}$ diminue lorsque la température augmente. L'évolution des courbes avec p_{CO} ne peut à présent plus être expliquée uniquement à l'aide de l'hypothèse (b) (i.e. source de CO_2 = dissociation de NO pour $t > t_{\text{off}}$) car les temps caractéristiques de décroissance de v_{CO_2} sont ici supérieurs au temps de séjour du NO en l'absence de CO. De plus, le recouvrement en NO moléculaire devient très faible à cette température. Notre interprétation (à partir du cas (a), i.e. source de CO_2 = oxygène présent à $t = t_{\text{off}}$) est la suivante. A cette température, le recouvrement stationnaire en oxygène $N_{\text{O}}^{\text{sta}}$ est assez élevé, car tous les adatoms d'oxygène ne trouvent pas de CO pour réagir. Donc $N_{\text{O}}^{\text{sta}}$ diminue lorsque p_{CO} augmente, ce qui engendre une diminution de $N_{\text{CO}_2}(t > t_{\text{off}})$

Intéressons-nous à présent à la *cinétique* de décroissance de v_{CO_2} pour 205 et 257°C. Lorsque p_{CO} augmente, la vitesse de la réaction augmente dans le régime R_2 (limité par l'adsorption de CO), d'où une valeur de la pente $dv_{\text{CO}_2}/dt(t = t_{\text{off}}^+)$ inférieure (par valeurs négatives) dans le cas de la courbe 5 par rapport à la courbe 1 sur la figure à 205°C, et une diminution de cette pente lorsqu'on passe de la courbe 1 à la courbe 10 à 257°C. En revanche, lorsque le maximum de réaction stationnaire est atteint, l'augmentation de p_{CO} ne fait plus varier la pente de v_{CO_2} à $t = t_{\text{off}}^+$ (comparer courbes 5, 10 et 20 à 205°C et courbes 10 et 20 à 257°C). D'autre part, si l'on se place à p_{CO} constante, l'augmentation de la vitesse de réaction lorsqu'on passe de 205 à 257°C permet d'expliquer la plus faible valeur (négative) de la pente à 257°C.

A la plus haute température, les interprétations sont encore moins aisées. A 379°C, la décroissance de v_{CO_2} à $t > t_{\text{off}}$ s'est encore accélérée, mais elle est à présent indépendante de la pression de CO. Le temps caractéristique de décroissance est de quelques secondes. Nous ne savons pas à quel processus est associé ce temps caractéristique. De même, nous ne savons pas expliquer la constance de $N_{\text{CO}_2}(t > t_{\text{off}})$ par rapport à p_{CO} .

Une autre observation inexpliquée est l'existence d'un pic de CO_2 juste après ouverture du jet de NO, au voisinage de la température et de la pression de CO où l'activité catalytique est maximale (voir signaux à 10 et 20×10^{-8} Torr à 257°C sur la figure 3.7). Il est bien évident qu'une meilleure analyse des signaux transitoires nécessiterait une modélisation et une simulation des processus de surface.

En conclusion du paragraphe 3.2, l'analyse des signaux de production de CO_2 et de N_2 et des signaux de réémission de NO, ainsi que l'étude de leur évolution avec la température du catalyseur et la pression partielle de CO, tant en régime transitoire que stationnaire, tendent à montrer que la réaction est schématiquement limitée par la dissociation du NO à basse température et par l'adsorption du CO à haute température (et basse p_{CO}). A basse température, même si on diminue p_{CO} , le recouvrement est trop élevé (présence de NO_{ad} , mais aussi de N_{ad} , dont la désorption est lente à basse température, c.f. 2.3.1.2) pour permettre une vitesse de dissociation de NO suffisante. Dans les conditions où nous travaillons, le régime

réactionnel le plus favorable est obtenu pour une température intermédiaire ($T_s \approx 260^\circ\text{C}$) et une pression de CO intermédiaire, voire élevée ($p_{\text{CO}} \approx 5$ à 10×10^{-8} Torr). Dans ce régime, la surface comporte suffisamment de sites vacants pour dissocier le NO, et un recouvrement en CO suffisant pour réagir avec l'oxygène issu de la dissociation du NO.

3.3 Effet de la morphologie du catalyseur

Les résultats précédents, qui décrivent l'évolution de la vitesse de réaction en fonction des deux paramètres expérimentaux T_s et p_{CO} , sont qualitativement valables pour tous les catalyseurs étudiés. Nous allons à présent comparer quantitativement les réactivités de ces catalyseurs, dans le cas où $p_{\text{NO}}^{\text{equiv}} \approx p_{\text{CO}} = 5.0 \times 10^{-8}$ Torr.

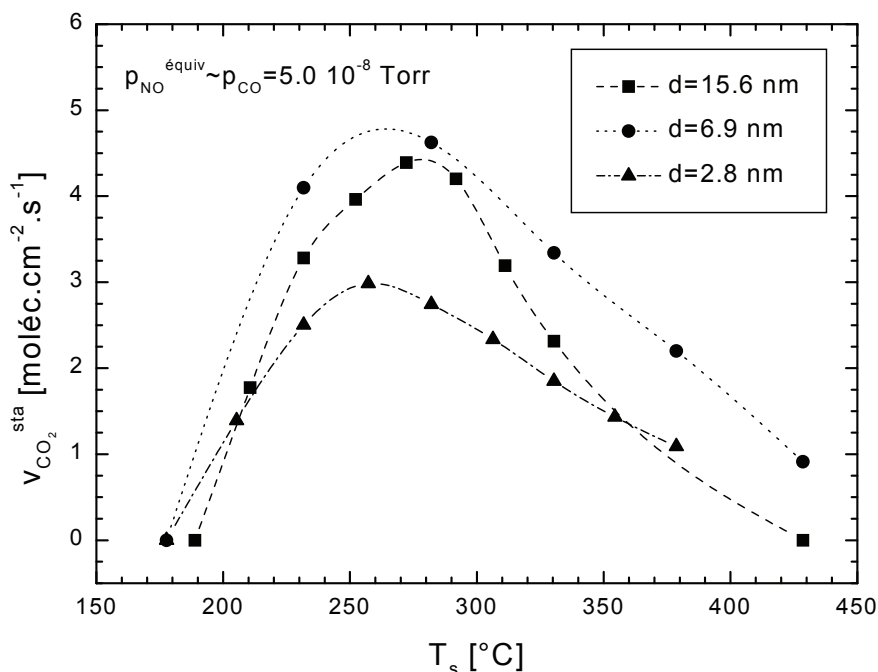


figure 3.8 : Vitesse stationnaire de production de CO_2 en fonction de la température de la surface pour trois échantillons de caractéristiques : $d=15.6$ nm, $n_s=2.8 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$, $A_c=48\%$; $d=6.9$ nm, $n_s=7.8 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$, $A_c=31\%$; $d=2.8$ nm, $n_s=1.7 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$, $A_c=11\%$.

La figure 3.8 représente la vitesse de réaction stationnaire en fonction de T_s pour trois échantillons différents, chacun étant désigné par la taille moyenne des agrégats qui le constituent. La forme des courbes est dans les trois cas similaire à celle décrite au paragraphe 3.2.1.1 pour CO_2 et N_2 . On observe néanmoins une légère diminution de la température du maximum de réactivité (T_s^{max}) lorsque la taille diminue : elle passe de $T_s^{\text{max}} \approx 270^\circ\text{C}$ pour $d=15.6$ nm à $T_s^{\text{max}} \approx 260^\circ\text{C}$ pour $d=2.8$ nm. De plus, la « fenêtre de réaction » (gamme de températures dans laquelle la vitesse de réaction est mesurable) correspondant aux gros agrégats est plus étroite, puisque la vitesse de production de CO_2 est nulle pour $T_s \geq 430^\circ\text{C}$, contrairement au cas des agrégats de taille 6.9 nm (et probablement aussi des agrégats de 2.8 nm si l'on prolonge la courbe aux hautes températures).

Il est important de noter qu'il s'agit ici de vitesses brutes, ou « globales », i.e. exprimées par cm^2 d'échantillon de Pd/MgO. Si l'on souhaite savoir quels sont les agrégats les plus réactifs, la comparaison de telles vitesses n'a pas d'intérêt.³⁹ La façon usuelle de comparer différents catalyseurs est de rapporter ces vitesses brutes au nombre d'atomes de Pd présents en surface, i.e. à la matière exposée au gaz *et* catalytiquement active. On obtient alors des vitesses exprimées en *turnover numbers* ou TON (pour plus de détails sur les TON et la méthode permettant de les calculer, voir paragraphe 1.3.3), représentés sur la figure 3.9.

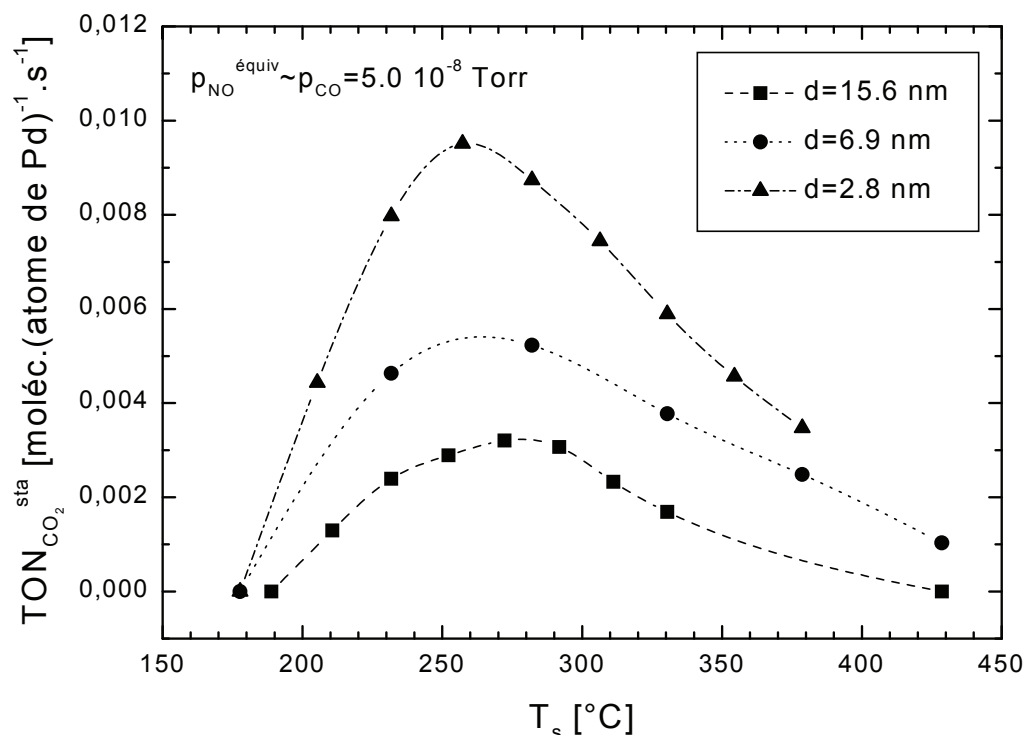


figure 3.9 : *Turnover number* stationnaire de production de CO₂ en fonction de la température de la surface pour les trois mêmes échantillons qu'à la figure 3.8.

La normalisation des vitesses fait apparaître un effet de taille important : quelle que soit la température, la vitesse de réaction augmente lorsque la taille des agrégats diminue. Ainsi le TON maximal mesuré pour $d=2.8$ nm (≈ 1 molécule de CO₂ produite par atome de Pd toutes les 100 sec.) est environ trois fois supérieur au TON maximal pour $d=15.6$ nm.

La figure 3.10, qui représente l'évolution de ces TON avec la pression de CO à température fixe (ici 330°C), montre que le sens de cet effet de taille (TON_{CO₂} augmente quand d diminue) est conservé quelle que soit p_{CO} . En outre, cette courbe met en évidence un autre effet de taille : la pression de CO correspondant au maximum d'activité catalytique ($p_{\text{CO}}^{\text{max}}$) augmente lorsque la taille diminue. Ainsi, à $T_s=330^\circ\text{C}$, on passe de $p_{\text{CO}}^{\text{max}} \approx 4 \times 10^{-8}$ Torr pour $d=15.6$ nm à $p_{\text{CO}}^{\text{max}} \approx 30 \times 10^{-8}$ Torr pour $d=2.8$ nm.

³⁹ En effet, si par exemple on élabore deux catalyseurs pour lesquels la taille des agrégats est identique mais la densité surfacique d'agrégats est différente, on obtiendra des vitesses globales de réaction différentes.

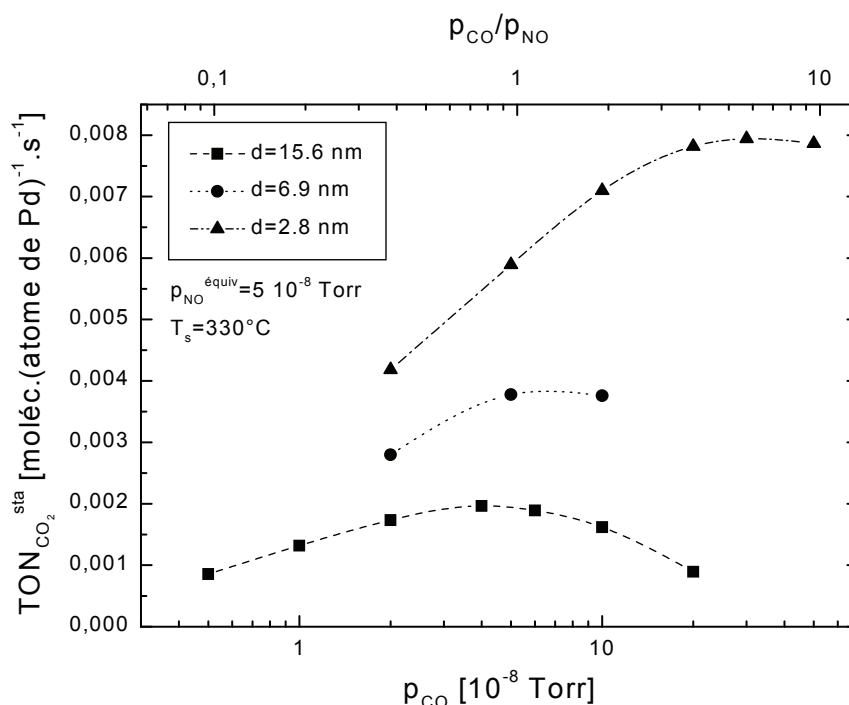


figure 3.10 : *Turnover number* stationnaire de production de CO_2 en fonction de la pression partielle de CO à $T_s=330^\circ C$ pour les trois mêmes échantillons qu'à la figure 3.8. La valeur du rapport p_{CO}/p_{NO} est indiquée sur l'axe des abscisses supérieur.

Ce résultat peut être relié au fait que la quantité de NO adsorbé (à pression de CO nulle) augmente lorsque la taille des agrégats diminue (voir 2.3.3). D'où la nécessité, sur les petits agrégats, d'avoir une pression de CO supérieure pour atteindre un recouvrement de CO optimal pour la réaction $CO+NO$. Cet argument peut aussi être utilisé pour expliquer la diminution de T_s^{max} lorsque la taille des agrégats diminue (figure 3.9). Plus les agrégats sont petits, plus le manque de CO (par rapport à NO) apparaît à basse température.

Remarquons que les valeurs trouvées pour les TON sont du même ordre de grandeur que celles qui sont mesurées à basse pression ($p_{CO}=p_{NO}=1 \times 10^{-7}$ Torr) sur des monocristaux du groupe platine. Sur Pt(111) : $TON(T_s=T_s^{max}=550 \text{ K})=6 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ [94] et sur Rh(111) : $TON(T_s=T_s^{max}=450 \text{ K})=4 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ [89].

Les deux figures précédentes (figure 3.9 et figure 3.10) montrent que la réactivité des catalyseurs Pd/MgO, ramenée au nombre d'atomes métalliques présents à leur surface, est d'autant plus grande que les agrégats qui les constituent sont petits. La question qui se pose à présent est la suivante : cette variation de la réactivité avec la taille est-elle due uniquement aux agrégats (i.e. la figure 3.9 permet-elle d'affirmer qu'un agrégat de petite taille est intrinsèquement plus réactif qu'un agrégat de taille supérieure) ? Malheureusement, la réponse est négative. En effet, nous avons vu au paragraphe 2.3.2 concernant l'adsorption du NO, que le support jouait un rôle important dans l'acheminement des molécules jusqu'aux agrégats : les molécules issues de la phase gazeuse peuvent se physisorber sur le MgO (avec une probabilité $\alpha_{NO/MgO}=0.56$ pour NO) et diffuser à sa surface. La diffusion peut conduire à

la chimisorption sur les agrégats, avec une probabilité x . Nous avons vu que x tendait vers 1 à basse température (température variable selon la taille et la densité surfacique des agrégats, voir figure 2.12).

Continuons à traiter uniquement le cas du NO. Du fait de ce phénomène d'adsorption *via* le support (*reverse spillover*), le flux total d'adsorption du NO sur les agrégats de Pd (introduit au paragraphe 1.3.2.1) s'écrit :

$$F_{\text{NO/Pd}}^{\text{ads}} = F_{\text{NO/Pd}}^{\text{direct}} + F_{\text{NO/Pd}}^{\text{latéral}} \quad (3.20)$$

où $F_{\text{NO/Pd}}^{\text{direct}}$ est le flux d'adsorption de NO sur Pd par impact direct depuis la phase gazeuse et $F_{\text{NO/Pd}}^{\text{latéral}}$ le flux d'adsorption de NO sur Pd par adsorption latérale *via* le support. On peut donc traduire l'influence du support par le coefficient :

$$\lambda_{\text{NO}} \equiv \frac{F_{\text{NO/Pd}}^{\text{direct}} + F_{\text{NO/Pd}}^{\text{latéral}}}{F_{\text{NO/Pd}}^{\text{direct}}} \quad (3.21)$$

λ_{NO} représente l'accroissement relatif, dû à la présence du support, du flux d'adsorption de NO sur les agrégats de Pd, par rapport à une adsorption par impact direct. Par définition de la probabilité globale d'adsorption $\alpha_{\text{g}}^{\text{NO}}$, on a : $F_{\text{NO/Pd}}^{\text{ads}} \equiv \alpha_{\text{g}}^{\text{NO}} F_{\text{NO}}^{\text{inc}}$ (équation (1.14)) où $F_{\text{NO}}^{\text{inc}}$ est le flux de NO incident sur l'échantillon. De plus :

$$F_{\text{NO/Pd}}^{\text{direct}} = A_{\text{c}} F_{\text{NO}}^{\text{inc}} \quad (3.22)$$

où A_{c} est la fraction de la surface couverte par le palladium. D'où :

$$\lambda_{\text{NO}} = \frac{\alpha_{\text{g}}^{\text{NO}}}{A_{\text{c}}} \quad (3.23)$$

A partir des données de la figure 2.12, on déduit le graphe de la figure 3.11, qui représente λ_{NO} en fonction de la température de surface pour trois échantillons différents. Sur cette figure, on voit que le support n'a une influence négligeable ($\lambda_{\text{NO}} \approx 1$) qu'à haute température ($T_{\text{s}} > 400^\circ\text{C}$). Dans la majeure partie de la gamme de températures étudiée, on a $\lambda_{\text{NO}} > 1$, i.e. un fort flux d'adsorption latéral. Cet effet du support, qui est d'autant plus important que la température est basse, est primordial dans les cas des agrégats de 2.8 nm, pour lesquels le flux d'adsorption total est environ six fois supérieur au flux d'adsorption par impact direct à $T_{\text{s}} \approx 180^\circ\text{C}$ (i.e. $F_{\text{NO/Pd}}^{\text{latéral}} \approx 5 F_{\text{NO/Pd}}^{\text{direct}}$).

Ainsi les différents catalyseurs ne sont pas égaux devant l'apport de réactifs. Rappelons qu'un effet analogue a été mis en évidence dans le cas de l'adsorption de CO sur Pd/MgO [40]. Ainsi, l'effet de taille observé sur la figure 3.9 est peut-être un *effet de taille apparent*, qui résulte, au moins en partie, d'un *effet de support*. Pour savoir s'il existe un *effet de taille intrinsèque* (terme générique qui regroupera aussi une éventuelle influence de la forme des agrégats), il convient de tenir compte des flux totaux d'adsorption de NO et de CO.

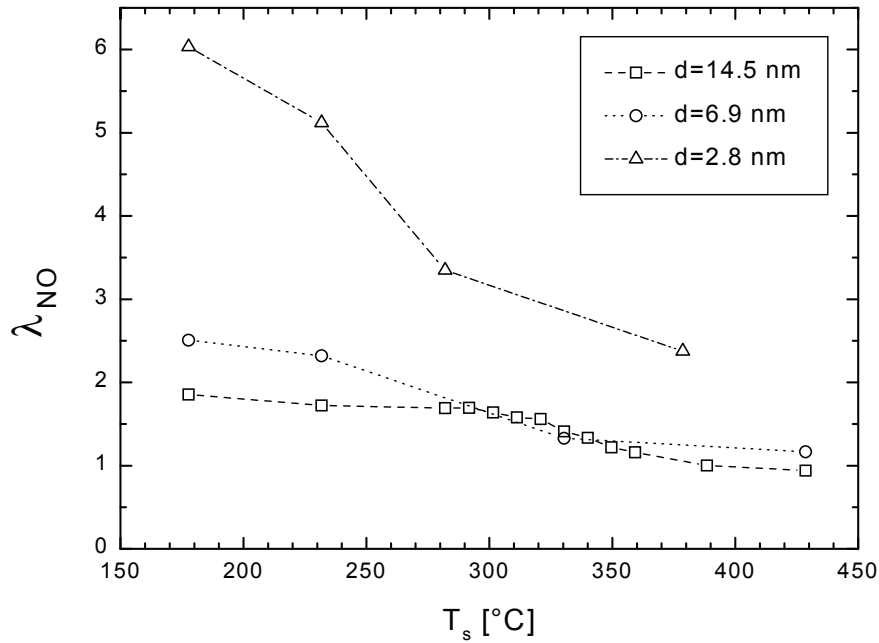


figure 3.11 : Coefficient d'influence du support pour l'adsorption de NO ($\lambda_{NO} = \alpha_g^{NO}/A_c$) en fonction de la température pour trois échantillons de caractéristiques : $d=14.5$ nm, $n_s=2.4 \times 10^{11}$ cm⁻², $A_c=45\%$; $d=6.9$ nm, $n_s=7.8 \times 10^{11}$ cm⁻², $A_c=31\%$; $d=2.8$ nm, $n_s=1.7 \times 10^{12}$ cm⁻², $A_c=11\%$.

Ne connaissant pas la dépendance précise entre la vitesse de réaction et les pressions partielles des réactifs (expression du type : $v_{CO_2} \propto p_{CO}^x p_{NO}^y$, avec x et y dépendant du type de catalyseur et de sa température), nous allons considérer la *probabilité de réaction de NO* plutôt que la vitesse de réaction. Cela va nous permettre de comparer la réactivité intrinsèque des différents catalyseurs, en éliminant la contribution du support. La probabilité de réaction du NO est définie par le rapport entre la vitesse de réaction du NO (i.e. de consommation de NO) et le flux (ou « vitesse ») d'adsorption du NO sur le palladium:

$$P_{NO}^{réac} \equiv \frac{v_{NO}^{réac}}{F_{NO/Pd}^{ads}} = \frac{v_{NO}^{réac}}{\alpha_g^{NO} F_{NO}^{inc}} \quad (3.24)$$

$v_{NO}^{réac}$ est directement mesurée sur les signaux de réémission de NO (voir figure 3.2), en tenant compte d'une constante de calibrage, comme pour v_{CO_2} . Précisons que d'après l'équation (3.9), on a : $v_{NO}^{réac} = v_{CO_2}$ pour $T_s < \approx 330^\circ\text{C}$. La probabilité globale d'adsorption de NO sur Pd, α_g^{NO} , a été mesurée sur tous nos échantillons (c.f. figure 2.12). On peut donc aisément calculer la probabilité $P_{NO}^{réac}$. Sur la figure 3.12, elle est représentée en fonction de la température pour les trois tailles d'agrégats considérées, dans le cas où $p_{CO} \approx p_{NO}$.

On peut faire deux observations. D'une part, si l'on compare la figure 3.12 à la figure 3.9, on constate que l'importance de l'effet de taille a diminué. En effet, si l'on considère le rapport entre la réactivité maximale (i.e. réactivité à la température la plus favorable) des agrégats les plus réactifs et la réactivité maximale des agrégats les moins réactifs, on est passé d'un rapport 3 à un rapport 1.5.

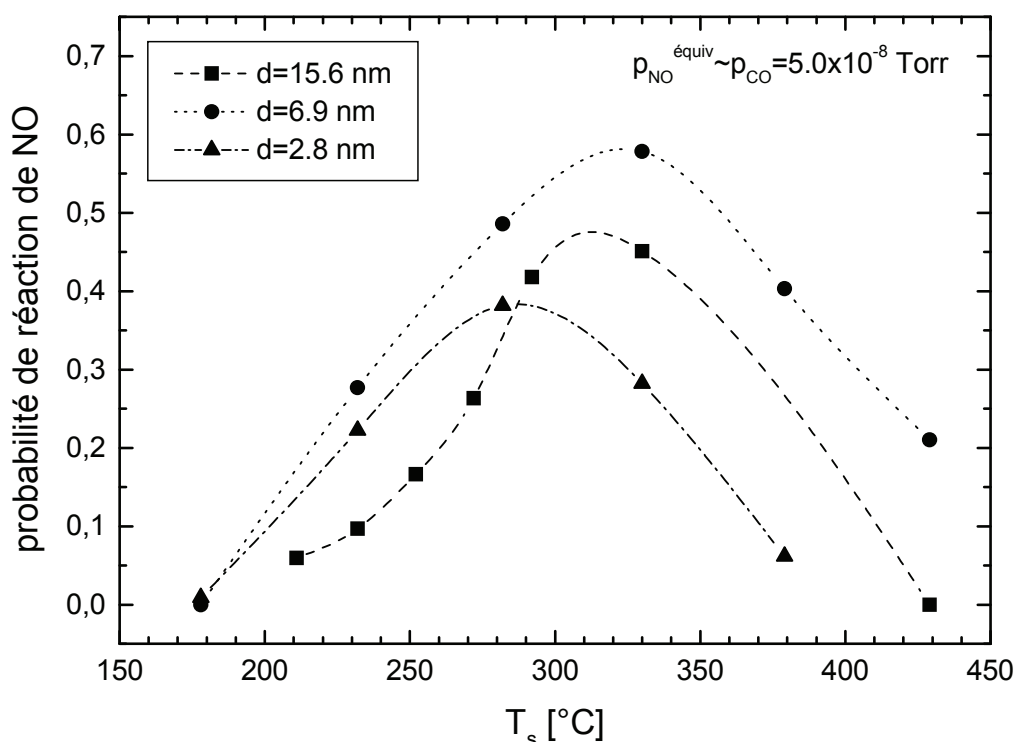


figure 3.12 : Probabilité de réaction de NO en fonction de la température pour les trois mêmes échantillons qu'à la figure 3.8.

D'autre part, on obtient une nouvelle hiérarchie entre les tailles d'agrégats. Dans toute la gamme de températures, les agrégats de taille moyenne ($d=6.9$ nm) sont les plus réactifs. Ensuite, pour $T_s < \approx 290^\circ\text{C}$, les petits agrégats ($d=2.8$ nm) sont plus réactifs que les gros agrégats ($d=15.6$ nm) et pour $T_s > \approx 290^\circ\text{C}$, l'ordre est inversé.

Concentrons nous sur le domaine de température $[180-290^\circ\text{C}]$, qui correspond au régime R_1 d'inhibition de la dissociation du NO. La hiérarchie observée, concernant la probabilité de réaction du NO, est donc la suivante : agrégats de taille moyenne > petits agrégats > gros agrégats. Reportons-nous à la figure 2.15c, qui représente le taux de dissociation moyen du NO en fonction de la température, pour trois tailles d'agrégats, en l'absence de CO. Dans l'intervalle de températures $[230-330^\circ\text{C}]$, la hiérarchie observée entre les trois échantillons est la même que dans le cas de $P_{\text{NO}}^{\text{réac}}$. Cette corrélation nous amène à la conclusion que la réactivité intrinsèque des agrégats, dans le régime limité par la dissociation du NO, est dictée par leur capacité à dissocier le NO, ce qui est logique et rassurant.

Remarque : Les erreurs expérimentales sont difficiles à déterminer. Néanmoins, nous estimons l'erreur relative à 10% au mieux, et à 30% au pire. Ainsi, même dans le pire des cas, la hiérarchie : agrégats de taille moyenne > gros agrégats à $T_s \approx 230^\circ\text{C}$ est sans ambiguïté. En revanche, la hiérarchie : agrégats de taille moyenne > petits agrégats est moins claire si l'erreur excède 10%.

Dans la gamme de températures $[290-430^\circ\text{C}]$, qui correspond au régime R_2 de désorption excessive du CO, la hiérarchie concernant $P_{\text{NO}}^{\text{réac}}$ est : agrégats de taille moyenne > gros agrégats > petits agrégats. Nous avons vu que les petits agrégats avaient besoin, par rapport

aux autres tailles, d'un rapport $p_{\text{CO}}/p_{\text{NO}}$ plus élevé pour optimiser leur réactivité (c.f. figure 3.10). Il n'est donc pas étonnant que les petits agrégats soient les moins actifs dans le régime de réaction R_2 . Concernant la hiérarchie : agrégats de taille moyenne > gros agrégats, nous n'avons pas trouvé, dans nos données expérimentales, d'arguments validant ou contredisant cette observation. Cependant, il faut noter que dans le régime R_2 , une partie du NO consommé (i.e. non réémis) ne donne pas lieu à la production de CO_2 à l'état stationnaire. En effet, dans ce régime limité par l'adsorption du CO, une partie des adatoms d'oxygène ne trouve pas de CO pour réagir. La signification de $P_{\text{NO}}^{\text{réac}}$ à haute température est donc moins évidente qu'à plus basse température.

Nous venons de voir qu'il existait un effet de la taille des agrégats sur leur activité catalytique. Confrontons nos résultats à ceux de Rainer *et al.* [34] en nous reportant à la figure 3.1. A notre connaissance, il s'agit des seules données comparant la vitesse de la réaction $\text{CO}+\text{NO}$ sur différents catalyseurs au palladium. Il convient d'abord de remarquer que leurs mesures ont été faites entre 250 et 380°C, aux pressions $p_{\text{CO}} \approx p_{\text{NO}} \approx 1$ Torr (sauf pour les catalyseurs industriels où : $p_{\text{CO}}=4.4$ Torr, $p_{\text{NO}}=5.2$ Torr, $P_{\text{tot}} \approx 1$ atm). Dans ces conditions de pressions élevées, on se trouve dans ce que nous appelons le régime R_1 , c'est-à-dire à des températures inférieures à la température du maximum T_s^{max} (en effet, T_s^{max} augmente avec la pression des réactifs). Ainsi, comme l'atteste le signe de la pente des droites de vitesse de réaction, v_{CO_2} augmente avec la température.

Considérons les vitesses de réaction sur les catalyseurs modèles supportés $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$. La vitesse augmente avec la taille de agrégats, ce qui est en désaccord avec nos propres données. Cependant, Rainer *et al.* n'ont fait aucune correction de *spillover*. Cette correction n'est d'ailleurs jamais faite, à notre connaissance, dans la littérature. De plus, la forme des agrégats qu'ils utilisent est mal définie (c.f. fig. 1 de la réf. [34]) et diffère probablement de la forme de nos agrégats, étant donné que les supports sont différents. Nous préférons donc analyser les différences de réactivité entre les monocristaux $\text{Pd}(111)$ et $\text{Pd}(100)$. La vitesse de production de CO_2 est plus élevée sur $\text{Pd}(111)$ que sur $\text{Pd}(100)$ (la réactivité de $\text{Pd}(110)$ a aussi été mesurée, elle est inférieure à celle de $\text{Pd}(100)$ [92]). De plus, rappelons (c.f. paragraphe 3.1) que les auteurs observent, aussi bien sur les surfaces étendues que sur les agrégats, deux pics de N_2 par NO-TPD et $(\text{CO}+\text{NO})$ -TPR : un pic à basse température (maximum entre 450 et 520 K) et un pic à haute température (maximum entre 520 et 630 K). Plus la surface est ouverte (ou plus la taille des agrégats est petite), plus le pic haute température, qui correspond à de l'azote fortement adsorbé et supposé inactif pour la réaction, a une aire relative élevée. Les surfaces les plus ouvertes sont donc celles qui sont les plus empoisonnées par l'azote inactif (du fait d'une plus grande stabilisation des atomes d'azote sur les sites de faible coordinence), ce qui explique qu'elles soient les moins réactives.

Or, nous avons vu au paragraphe 1.4.2 que les agrégats de taille moyenne avaient une forme proche de celle du polyèdre de Wulff, dont la surface est dominée par des facettes (111). Les gros agrégats, dont la forme résulte le plus souvent de coalescence entre particules, ont un rapport facettes (100) / facettes (111) (en aires) plus élevé. Enfin, les petits agrégats sont essentiellement constitués de facettes (111) et de sites à faible coordinence (arêtes). Donc le fait que les agrégats de taille moyenne soient les plus réactifs est en accord avec les

résultats de Rainer *et al.* si l'on s'en tient à des arguments morphologiques. Selon ces arguments, la hiérarchie entre petits et gros agrégats n'est pas évidente. Les arêtes des petits agrégats contribuent à diminuer leur réactivité, mais la moindre quantité de facettes (100) joue en leur faveur. On s'attend donc à : agrégats moyens > petits agrégats > gros agrégats ou : agrégats moyens > gros agrégats > petits agrégats.

Comme nous l'avons vu, Rainer *et al.* constatent une augmentation de la vitesse de la réaction CO+NO avec la compacité de la surface, et émettent l'hypothèse que plus la surface s'enrichit en adatoms d'azote fortement chimisorbés (issus, comme les atomes d'azote faiblement chimisorbés, de la dissociation du NO), moins elle catalyse la réaction CO+NO. Ces adatoms d'azote inactifs sont présents jusqu'à environ 650 K ($\approx 380^\circ\text{C}$). Or nos expériences sont majoritairement réalisées en dessous de cette température. De ce fait, les taux de dissociation que nous mesurons n'incluent pas ces atomes d'azote irréversiblement adsorbés (s'ils existent sur Pd/MgO, ils se forment essentiellement sur Pd frais et sont ensuite toujours présents, au moins pour une partie d'entre eux, sur la surface durant nos expériences). Dans notre cas, il s'agit de « taux de dissociation réversible ».⁴⁰ Même si elle ne nous permet pas de connaître le taux de dissociation global⁴¹, comprenant le réversible (azote faiblement adsorbé) et l'irréversible (oxygène et azote fortement adsorbé), une telle grandeur semble pertinente si l'on souhaite corréler dissociation et réactivité. Cette corrélation confirme, nous l'avons vu, que l'étape limitante de la réaction à basse température est la dissociation (« réversible ») du NO.

3.4 Conclusion

Nous avons étudié la cinétique de la réaction CO+NO sur Pd/MgO dans la gamme de températures [100-430°C], pour des tailles moyennes d'agrégats allant de 2.8 à 16 nm, en utilisant un jet moléculaire de NO (pression équivalente fixe, égale à 5×10^{-8} Torr) et une pression isotrope de ^{13}CO (pression comprise entre 1×10^{-8} et 5×10^{-7} Torr).

La réaction peut globalement s'écrire : $\text{CO} + \text{NO} \rightarrow \text{CO}_2 + \frac{1}{2}\text{N}_2$. A 230°C , une légère production de N_2O est cependant observée. Le mécanisme de la réaction est composé des étapes suivantes : adsorption et désorption de NO, dissociation de NO en azote et oxygène atomiques chimisorbés, recombinaison des adatoms d'azote et désorption en diazote gazeux, adsorption et désorption de CO, réaction entre le CO et l'oxygène chimisorbés pour donner du CO_2 gazeux.

⁴⁰ Cela ne signifie pas que l'inverse de la dissociation (i.e. la recombinaison $\text{N}_{\text{ad}} + \text{O}_{\text{ad}}$) se produit, mais que la capacité de dissociation des agrégats reste constante au cours de nos expériences, après la phase initiale de dissociation sur Pd frais, qui est en partie irréversible (voir paragraphe 2.3).

⁴¹ La TPD de NO conduit à la désorption de tout l'azote chimisorbé. En ce sens, elle permet de mesurer un taux de dissociation « global ». Pour avoir accès à une grandeur voisine, nous aurions dû enregistrer une impulsion de NO sur chaque échantillon frais (i.e. avant que toute dissociation ait eu lieu). Cette expérience (voir figure 2.5), qui nous aurait permis de comparer la capacité de dissociation globale des différents catalyseurs, n'a pu être réalisée sur tous les échantillons.

La vitesse de la réaction est maximale aux alentours de $T_s^{\max}=260^{\circ}\text{C}$ pour $p_{\text{CO}}\approx p_{\text{NO}}$. En deçà de T_s^{\max} , la réaction est limitée par la dissociation du NO, du fait du fort recouvrement en adsorbats sur la surface. L'augmentation de p_{CO} provoque rapidement une diminution de la vitesse de réaction. Au-delà de T_s^{\max} , la réaction est limitée par l'adsorption du CO. Plus la température est élevée, et plus il faut augmenter p_{CO} pour atteindre un maximum d'activité catalytique.

Le *turnover number* associé à la production de CO_2 augmente lorsque la taille des agrégats diminue. Cependant cet effet de taille n'est qu'apparent, car il résulte en partie de la diffusion des réactifs sur le support. Cet effet de support est, dans le cas de NO, très favorable aux petits agrégats. La vitesse de réaction doit donc être convertie en probabilité de réaction du NO afin d'éliminer la contribution du support. On accède ainsi à un effet de taille intrinsèque. Les agrégats de taille moyenne (7 nm) s'avèrent les plus réactifs. A basse température (i.e. dans le régime d'inhibition de la dissociation du NO), la hiérarchie entre les agrégats concernant leur activité catalytique est corrélée avec leur capacité à dissocier le NO en l'absence de CO. La réactivité plus élevée des agrégats de taille moyenne peut s'expliquer par le fait qu'ils possèdent une plus grande proportion de facettes (111), sachant que la face (111) est la plus réactive dans le cas du palladium massif.

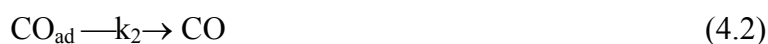
4 OXYDATION DU MONOXYDE DE CARBONE

Articles correspondant à ce chapitre : référence [102], « Kinetic modelling of the CO oxidation reaction on supported metal clusters » et référence [103], « Reaction between CO and a pre-adsorbed oxygen layer on supported palladium clusters ».

4.1 Introduction

4.1.1 La réaction CO+O₂ sur les surfaces de monocristaux

La réaction d'oxydation du CO ($\text{CO} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$), qui a été étudiée dès 1922 [104], sert encore aujourd'hui de prototype de réaction catalytique (de même que CO est la molécule-sonde par excellence dans les études de chimisorption [105]). Son mécanisme a été élucidé par Engel et Ertl par jet moléculaire pulsé sur Pd(111), à basse pression [101]. Le même type d'étude a par la suite été mené sur Pt(111) [106] et Rh(111) [107]. On peut trouver une description détaillée des étapes élémentaires de la réaction dans plusieurs articles de revue (réf. [6], réf. [108], réf. [4] p.157, réf. [109] p. 206, réf. [110]). Le mécanisme, similaire sur tous les métaux qui catalysent la réaction (groupe VIII : Pt, Pd, Rh, Ru, Ir), est du type Langmuir-Hinshelwood.⁴² Aux températures considérées (300-700 K), le CO se chimisorbe de façon moléculaire, est mobile sur la surface, et peut se désorber (barrière de désorption à recouvrement nul sur Pd(111) : $E_{\text{dés}}^{\text{CO}} = 32$ kcal/mol). L'oxygène se dissocie sur la surface, produisant des adatoms fortement chimisorbés ($E_{\text{dés}}^{\text{O}} = 55$ kcal/mol sur Pd(111)), et immobiles au-dessous de ≈ 600 K. La réaction entre le CO et l'oxygène chimisorbés produit du CO₂, qui se désorbe très rapidement du fait de sa faible énergie d'adsorption ($E_{\text{dés}}^{\text{CO}_2} = 5$ kcal/mol sur Pd(111)). Le mécanisme réactionnel s'écrit :



⁴² Les deux grandes classes de mécanisme réactionnel en catalyse hétérogène sont le mécanisme de Langmuir-Hinshelwood (LH) et le mécanisme de Eley-Rideal (ER). Dans le cas LH, les deux réactifs (pour une réaction bimoléculaire) doivent se chimisorber pour réagir, alors que dans le cas ER, seule la chimisorption d'un des deux réactifs est nécessaire, le deuxième réagissant avec le premier par impact direct depuis la phase gazeuse. Une étude récente de (CO+O₂)/Ru(0001) à pression assez élevée (~ 10 Torr, avec $p_{\text{CO}} < p_{\text{O}_2}$) semble montrer que le mécanisme ER (CO gazeux + O adsorbé) coexiste avec le mécanisme LH (CO adsorbé + O adsorbé), qui reste néanmoins dominant [111,112]. Précisons que certains auteurs distinguent un troisième type de mécanisme, où une molécule gazeuse se physisorbe dans un état précurseur mobile, avant de réagir avec une molécule chimisorbée (voir réf. [113] p.444).



La figure 4.1 représente la vitesse de réaction (i.e. de production de CO_2) stationnaire en fonction de la température de la surface sur différentes faces de palladium massif, à basse pression ($\sim 1 \times 10^{-6}$ Torr). L'allure des courbes est indépendante de la face considérée. La réactivité est maximale à $T_s^{\text{max}} \approx 500$ K (mais T_s^{max} dépend du rapport de pressions $p_{\text{O}_2}/p_{\text{CO}}$). Pour $T_s < T_s^{\text{max}}$, la vitesse chute rapidement car le recouvrement en CO devient important et inhibe l'adsorption de l'oxygène. Dans ce régime, l'étape (3) est donc l'étape limitante de la réaction, et la vitesse est proportionnelle à $p_{\text{O}_2} \times p_{\text{CO}}^{-1}$. Pour $T_s > T_s^{\text{max}}$, la vitesse diminue car le recouvrement en CO devient très faible (étape (1) limitante, la vitesse augmente avec p_{CO}).

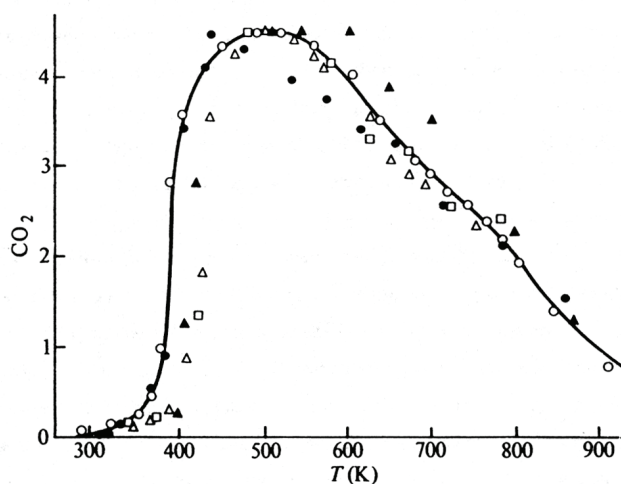


figure 4.1 : Vitesse stationnaire de production de CO_2 sur diverses surfaces de palladium en fonction de la température du substrat. Cercles pleins : Pd(100), cercles évidés : Pd polycristallin, triangles pleins : Pd(210), triangles évidés : Pd(111), carrés : Pd(110). La vitesse maximale a été normalisée à une valeur égale pour tous les échantillons (réf. [6] p.66).

S'il existe un consensus sur les étapes du mécanisme réactionnel, l'influence de la structure sur la réactivité est un sujet controversé. Du fait de l'allure quasi inchangée de la courbe vitesse-température (figure 4.1), on a longtemps pensé que la réaction d'oxydation du CO était *insensible à la structure* [108,4,25]. Cependant, des expériences récentes contredisent cette affirmation. Uetsuka *et al.* [114] ont étudié la réaction sur différentes faces de palladium en mesurant la chimiluminescence de CO_2 . Ils observent une sensibilité de la réaction à la structure, aussi bien du point de vue dynamique (excitation vibrationnelle et rotationnelle de CO_2) que cinétique (activité catalytique). La dépendance en température de la vitesse de production de CO_2 diffère entre les différentes surfaces, et la hiérarchie observée pour l'activité catalytique à $T_s = T_s^{\text{max}}$ est : Pd(111) < Pd(110) < Pd(100) \approx Pd polycristallin.

Par la même méthode, Watanabe *et al.* [115] ont comparé la surface compacte Pd(111) à une surface de Pd(111) à marches (Pd(335) i.e. Pd(S)-[4(111)×(100)]) : figure 4.2. On constate que la surface à marche est globalement plus active que la surface compacte. Une géométrie d'adsorption de CO_{ad} et de O_{ad} particulièrement favorable à la réaction élémentaire $\text{CO}_{\text{ad}} + \text{O}_{\text{ad}}$ pourrait exister sur une telle surface. On peut également envisager que la réaction

soit favorisée du fait d'une liaison CO-Pd plus forte sur les marches. Il n'y a qu'à basse température que les vitesses sont égales. Il semblerait que dans ce régime (fort recouvrement en CO), la réaction soit réellement insensible (ou très peu sensible) à la structure. Cela expliquerait les résultats de Xu et Goodman [25], qui, à plus haute pression (15 Torr, $p_{\text{CO}}=2p_{\text{O}_2}$), mais dans ce même régime réactionnel, n'observent aucune influence de l'orientation cristallographique sur la réactivité (de même, ils n'observent aucun effet de taille dans le cas d'agrégats de Pd supportés sur SiO_2 ⁴³).

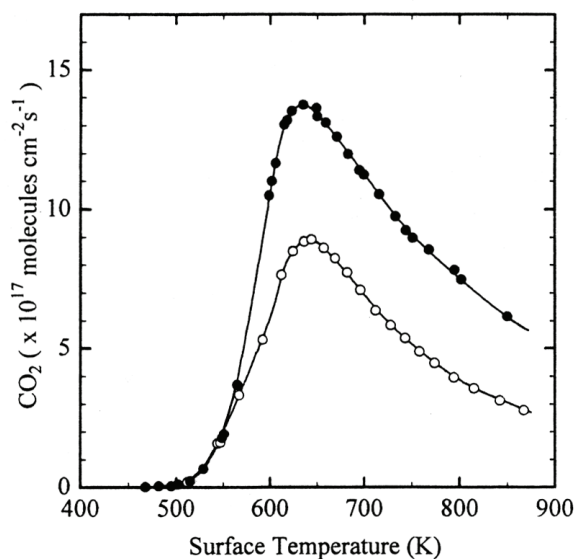


figure 4.2 : Vitesse de production stationnaire de CO_2 sur Pd(335) (cercles pleins) et Pd(111) (cercles évidés). Pression totale de réactifs : 1.6×10^{-2} Torr, avec $p_{\text{CO}}=p_{\text{O}_2}$ (réf. [115] p.102).

Un autre exemple de l'influence de la structure sur la cinétique de la réaction $\text{CO} + \text{O}_2$ est donné par les travaux de Castell *et al.* sur Pt(111) [116]. Ils constatent que si l'on irradie la surface par laser, on crée des défauts qui induisent une augmentation de l'activité catalytique. Celle-ci est expliquée par une augmentation du coefficient de collage de l'oxygène et de l'énergie d'adsorption du CO sur les défauts. En outre, la forte sensibilité de l'adsorption du CO à la structure de la surface est prévue théoriquement par Hammer *et al.* [117].

Par ailleurs, il faut mentionner l'existence d'oscillations spatio-temporelles de la réaction sur certaines surfaces (notamment : Pt(100), Pt(110), Pd(110)), dans certaines conditions (en général : $p_{\text{O}_2} \sim 1 \times 10^{-4}$ Torr, $p_{\text{CO}} \sim 1 \times 10^{-5}$ Torr, $T_s \sim 400$ K) [95]. Des motifs (par ex. : spirales) sont observés à l'échelle micro- ou méso-scopique [118,119]. Ils sont dus à la propagation de fronts réactionnels, du fait de l'existence de domaines séparés pour CO_{ad} et O_{ad} . Sur Pt(100) et (110), les oscillations résultent de la déconstruction de la surface induite par l'adsorption, alors que sur Pd(110) [120], elles sont attribuables à la diffusion de l'oxygène sous la surface.

⁴³ Si la quasi absence d'effet de taille à haute pression est confirmée sur des catalyseurs conventionnels au Rh [84], ce n'est pas le cas sur $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ [29] : l'activité augmente avec la taille des agrégats. Cet effet de taille pourrait résulter de la plus grande sensibilité à la structure de l'adsorption du CO à fort recouvrement sur Pt, par rapport à Pd et Rh.

Des oscillations sont aussi observées sur des agrégats supportés à plus haute pression (voir par ex. réf. [121] pour Pt et réf. [122] pour Pd et Ir).

4.1.2 La réaction $\text{CO} + \text{O}_2$ sur les catalyseurs modèles supportés

Poppa et Boudart sont les premiers à avoir utilisé des catalyseurs modèles pour étudier la réaction d'oxydation du CO. Lors d'une première étude [23], réalisée à basse pression sur $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$, ils observent une augmentation du *turnover number* (TON) stationnaire de production de CO_2 à 518 K, lorsque la taille des agrégats diminue en dessous de 5 nm (le nombre d'atomes de Pd en surface est mesuré par CO-TPD, et la taille est déterminée par MET). La réaction étant considérée comme insensible à la structure [3,4], ces auteurs présupposent qu'il ne doit exister aucun effet de la taille des agrégats sur leur activité catalytique. Ils expliquent l'effet observé par une plus grande accessibilité des atomes de faible coordinence (i.e. arêtes, dont la proportion augmente lorsque la taille diminue) aux molécules de gaz. Cette explication est ensuite invalidée par de nouvelles expériences [123]. Deux catalyseurs de $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ sont élaborés, avec des tailles moyennes d'agrégats égales, mais des densités surfaciques d'agrégats distinctes. Les valeurs absolues des TON correspondant à ces deux échantillons sont trouvées différentes (le TON est plus élevé dans le cas de la collection d'agrégats de faible densité), tout comme les dépendances en température de ces TON (le TON augmente fortement lorsque la température diminue, uniquement dans le cas de la faible densité d'agrégats). Ces observations ne peuvent être attribuées à un effet de taille intrinsèque ; elles résultent de la capture des molécules de CO diffusant sur le support. Ce phénomène, qui a été démontré pour la première fois par Matolin et Gillet dans le cas de Pd/mica [22], engendre une augmentation du recouvrement en CO (θ_{CO}) sur les agrégats pendant la réaction. Vu que les expériences précédentes ont été réalisées au-dessus de 500 K (i.e. dans un régime où la vitesse de réaction est proportionnelle à la pression de CO), l'augmentation de θ_{CO} favorise la réaction. Au paragraphe 2.3.2, nous avons décrit brièvement un modèle cinétique qui considère des zones de capture du CO autour des agrégats. Ce dernier permet d'expliquer tous les résultats précédents [41]. Dans le cas des agrégats de grande densité surfacique, les zones de capture se recouvrent, il y a donc compétition entre les agrégats pour la capture du CO, ce qui signifie que l'effet de diffusion sur le support est moins bénéfique pour la réaction que dans le cas des agrégats de faible densité surfacique. De plus, lorsque la température diminue, l'aire des zones de capture augmente (leur largeur est égale au libre parcours moyen des molécules de CO, qui croît lorsque la température diminue), ce qui se traduit par une augmentation du TON uniquement dans le cas de la faible densité d'agrégats. On peut donc expliquer l'effet de taille apparent [23] : à densité surfacique d'agrégats et température fixées, le TON augmente lorsque la taille des agrégats diminue, car l'aire des zones de capture augmente plus rapidement que l'aire de la surface des agrégats. Notons que ce phénomène de diffusion du CO existe également sur MgO [40] et SiO_2 [26].

Plus récemment, Stara *et al.* ont réalisé des expériences de réaction de CO (envoyé sur l'échantillon par jet moléculaire pulsé) avec une couche d'oxygène pré-adsorbée à saturation sur $\text{Pd}(111)$ et $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ [24]. Ils ont comparé la cinétique transitoire de production de CO_2 dans le cas de $\text{Pd}(111)$ et de plusieurs tailles d'agrégats, supportés sur différents substrats

(alumine γ et aluminas α de différentes stœchiométries). L'analyse des cinétiques, qui varient d'un échantillon à l'autre, conduit aux résultats suivants. L'énergie d'activation de la réaction (barrière de Langmuir-Hinshelwood) diminue dans le sens : Pd(111) > gros agrégats ($d=27$ nm) > petits agrégats ($d=2.5$ nm), ce qui signifierait que les petits agrégats sont plus réactifs. Les petits agrégats adsorbent davantage d'oxygène (relativement au nombre d'atomes de Pd en surface) que les gros agrégats et le métal massif. Enfin, la lente décroissance du signal de CO_2 au cours des expériences de dosage, qui observée dans le cas des petits agrégats, est expliquée en termes de diffusion (réversible) de l'oxygène sous la surface. En fait, cette dernière pourrait expliquer la plus grande capacité d'adsorption de l'oxygène. Les mêmes résultats qualitatifs sont obtenus sur Rh/ Al_2O_3 [31]. Sur Pd, Pt et Rh/ Al_2O_3 , Putna *et al.* [124] confirment par O_2 -TPD que les petits agrégats ($d \approx 2$ nm) sont capable de chimisorber une plus grande quantité d'oxygène que les agrégats de plus grande taille ($d \approx 10$ nm).

D'autre part, une influence de la nature du support sur la cinétique de réaction est observée [125]. Le catalyseur Pd/ γ - Al_2O_3 est plus actif et adsorbe plus d'oxygène (à saturation) que Pd/ α - Al_2O_3 . Cependant, étant donné qu'il s'agit de « dosages » et non d'expériences en régime stationnaire, il paraît normal que les agrégats qui adsorbent plus d'oxygène produisent plus de CO_2 . Par ailleurs, la dissociation de CO est observée sur Pd/ γ - Al_2O_3 , mais pas sur Pd/ α - Al_2O_3 . Auparavant, Matolin *et al.* [126] avaient déjà mis en évidence la dissociation du CO sur Pd/mica durant la réaction d'oxydation, uniquement sur les petits agrégats ($d \approx 3$ nm). Du carbone, chimisorbé sur le catalyseur, était en effet détecté par spectrométrie de masse d'ions secondaires (SIMS) à ≈ 390 K. La dissociation du CO, qui n'est pas observée sur nos agrégats (Pd/MgO), pourrait être due à la présence de défauts sur les agrégats de forme mal définie [10]. Enfin, grâce à des mesures de coefficient de collage, la diffusion de CO et de O_2 ⁴⁴ a été constatée sur tous les substrats étudiés ; sa vitesse dépend du type d'alumine utilisé.

Ces résultats, bien qu'abondants, sont difficiles à interpréter. Il n'est pas toujours possible de faire le tri entre « effet de support » et « effet de taille intrinsèque ». D'autre part, s'il est clair que le support a une influence sur la morphologie des agrégats, une meilleure compréhension des effets de taille passe par une connaissance plus précise de la morphologie.

Toutefois, les effets de taille, qu'ils soient apparents (effet de support) ou intrinsèques, restent modérés dans le cas de la réaction $\text{CO} + \text{O}_2$ catalysée par des agrégats comportant au moins plusieurs centaines d'atomes. La variation d'activité catalytique est toujours inférieure à un facteur 10, contrairement à ce qui est mesuré dans le cas de réactions très sensibles à la structure, où les variations d'activité peuvent atteindre plusieurs ordres de grandeur [45]. Il est néanmoins possible d'observer des effets de taille importants en catalysant la réaction $\text{CO} + \text{O}_2$ à l'aide d'agrégats ne comportant que quelques atomes (vingt au plus). Heiz *et al.* ont étudié la réactivité d'agrégats de platine triés en masse (et donc « monodispersés », i.e. comportant tous le même nombre d'atomes) et déposés sur MgO [30,32]. Ils observent une variation

⁴⁴ Dans le cas de l'oxygène, il est mentionné que l'aire des zones de capture ne dépend pas de la température, ce qui paraît étonnant. Par ailleurs, nous ne savons pas quelle est l'importance du phénomène de diffusion-capture dans le cas de O_2 /Pd/MgO.

atome par atome de la réactivité. Des agrégats d'or (qui est pourtant le plus noble des métaux) contenant quelques atomes s'avèrent également actifs pour l'oxydation du CO [32]. Ces études sont fondamentalement différentes des études « classiques » sur les surfaces et les catalyseurs modèles. En effet, pour ces tous petits agrégats, on peut parler d'*effets de taille quantiques*. De plus, leur structure électronique est probablement très influencée par celle du support.

Sur des agrégats de Pd/MgO de taille supérieure à 2 nm, Henry *et al.* ont montré qu'après correction de l'effet de diffusion du CO sur le support, il subsistait un effet de taille intrinsèque : lorsque la taille des agrégats diminue, leur activité catalytique augmente légèrement en régime stationnaire pour $T_s \approx T_s^{\max}$ [27], et une cinétique de réaction transitoire particulière apparaît [63]. Cela s'expliquerait par une adsorption plus forte du CO sur les sites de faible coordinence [49,48,10]. Nous allons y revenir en détail dans ce chapitre. Nous nous attacherons en particulier à analyser la cinétique de réaction transitoire. La simulation de plusieurs types d'expériences montrera l'influence des conditions de réaction (température, recouvrements) et de la morphologie des agrégats sur le mécanisme de l'oxydation du CO.

Préambule à l'exposé des résultats :

Certaines expériences présentées dans cette thèse (expériences CB1, CB5 et CB6, voir paragraphe 1.4.2.1), concernant la réaction $\text{CO} + \text{O}_2$, ont été réalisées par Conrad Becker au cours de son stage post-doctoral au CRMC2. Plusieurs résultats de ces expériences (CB1 et CB5) ont été publiés (références [127], [27] et [63]) et sont brièvement rappelés au cours de l'exposé (figure 4.3, certains passages des paragraphes 4.2 et 4.3.1.1), avec parfois une nouvelle interprétation (calcul du TON de la figure 4.4). Les simulations appartiennent uniquement à ce travail de thèse. D'autres résultats des expériences de C. Becker (CB6) n'avaient pas été analysés : ils sont ici présentés et interprétés, également par simulation à l'aide d'une modélisation cinétique. Dans tous les cas, des expériences similaires à celles de C. Becker ont été menées (LP2, LP3, LP9, et expériences non présentées, voir paragraphe 1.4.2.1) pour augmenter le nombre de données disponibles.

4.2 Régime stationnaire de réaction

De façon analogue à ce qui a été fait pour la réaction $\text{CO} + \text{NO}$ au chapitre précédent, nous nous intéressons tout d'abord à l'influence de la pression partielle d'oxygène (le flux du jet moléculaire de CO étant fixe), de la température du catalyseur et de la taille des agrégats sur le régime *stationnaire* de la réaction $\text{CO} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$. Rappelons que chaque expérience de réaction est faite en maintenant une pression isotrope d'oxygène constante tandis que l'on envoie une impulsion de CO sur l'échantillon, qui fait face au spectromètre de masse. Ce dernier permet de détecter le CO réémis et le CO_2 émis.

4.2.1 Effet de la pression partielle d'oxygène

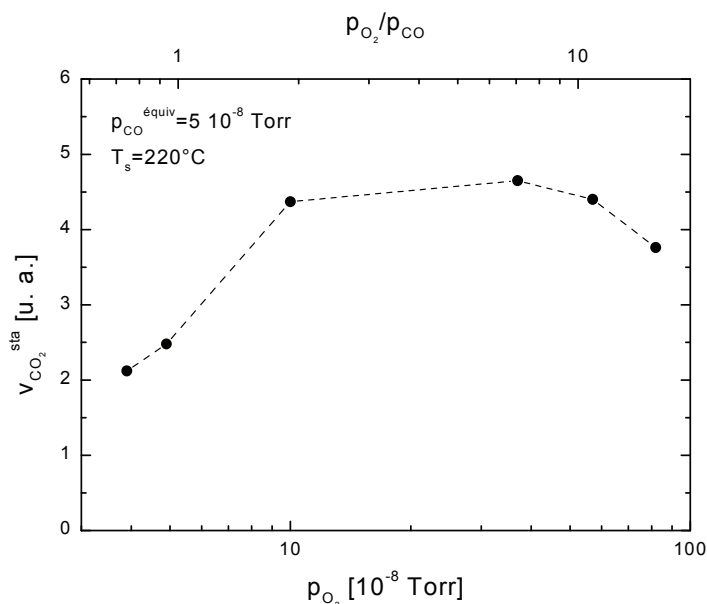


figure 4.3 : Vitesse stationnaire de production de CO_2 en fonction de la pression partielle d'oxygène à $T_s=220^\circ\text{C}$ sur un film quasi continu de Pd [127].

La figure 4.3 montre l'évolution de la vitesse de réaction (i.e. la vitesse de production de CO_2) en fonction de la pression partielle d'oxygène à 220°C (i.e. près du maximum de réactivité, voir figure 4.4 suivante) : pour $p_{O_2} \lesssim 2p_{CO} \approx 1 \times 10^{-7}$ Torr, la vitesse de réaction augmente avec la pression d'oxygène. A partir de $p_{O_2} \approx 1 \times 10^{-7}$ Torr, v_{CO_2} atteint un plateau : la vitesse de réaction est indépendante de la pression d'oxygène. Il faut atteindre $p_{O_2} \gtrsim 10p_{CO} \approx 5 \times 10^{-7}$ Torr pour que la réactivité diminue avec la pression d'oxygène.

Ce comportement est identique à celui observé par Engel et Ertl. sur Pd(111) : à 212°C , le plateau apparaît pour $p_{O_2} \gtrsim 2p_{CO}$. Ils ont montré que, dans ces conditions de température et de pression, la vitesse de la réaction était indépendante du *recouvrement* en oxygène, dès que $\theta_O \gtrsim 0.08$. En effet, les adatoms d'oxygène forment des îlots compacts et le CO, en quantité très inférieure, vient réagir à leur périphérie. L'augmentation de θ_O n'a donc pas d'effet sur la probabilité de réaction [101].

Au vu du graphe précédent, pour toutes les expériences décrites par la suite, deux valeurs distinctes de la pression d'oxygène ont été choisies : 5.0×10^{-8} Torr et 1.0×10^{-7} Torr, ce qui permet de nous placer dans deux régimes distincts de la réaction.

4.2.2 Effet de la température et de la morphologie du catalyseur

Sur la figure 4.4, la vitesse de réaction, exprimée sous la forme d'un *turnover number* (TON), est représentée en fonction de la température pour deux types d'échantillons. La méthode de calcul du TON est analogue à celle qui a été utilisée dans le cas de la réaction $CO+NO$: la vitesse de désorption (i.e. de production) de CO_2 s'obtient en multipliant le signal de CO_2 détecté par une constante d'appareil. Cette constante est prise égale au rapport

du flux de CO incident et du signal stationnaire de CO réémis en l'absence d'oxygène. En divisant la vitesse de désorption de CO₂ par l'aire de Pd exposée, on obtient le TON (équation (1.54)).

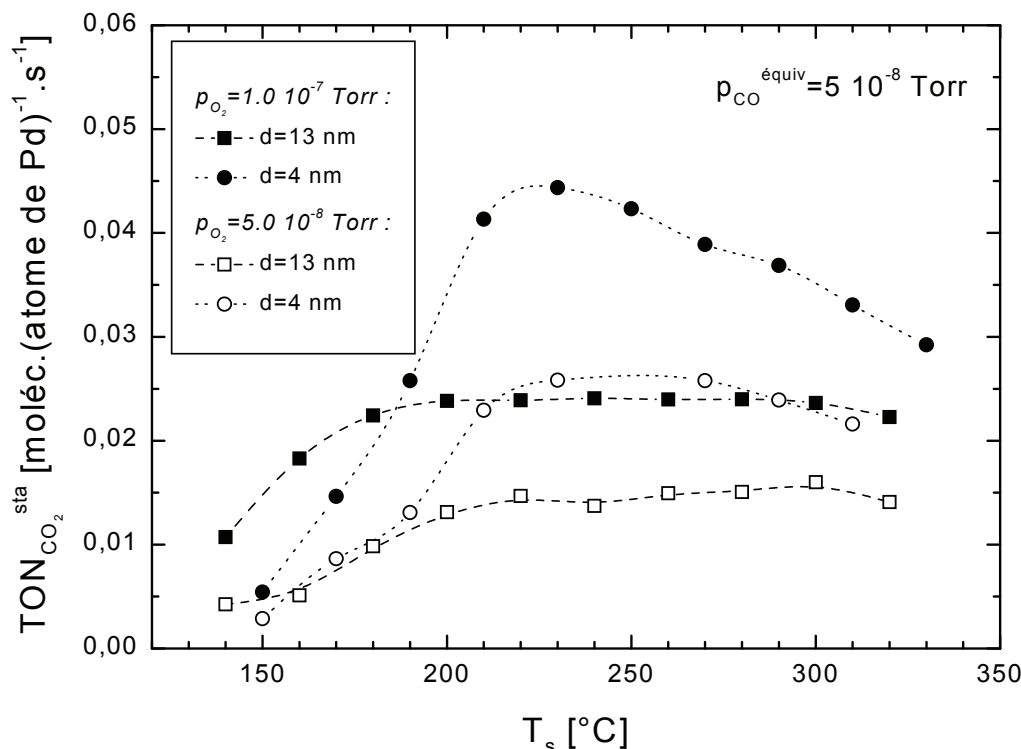


figure 4.4 : *Turnover number* stationnaire de production de CO₂ en fonction de la température pour deux valeurs de la pression d'oxygène (1.0×10^{-7} et 5.0×10^{-8} Torr) et deux échantillons (caractéristiques : $d = 13$ nm, $n_s = 1.5 \times 10^{11}$ cm⁻², $A_c = 20\%$ et $d = 4.1$ nm, $n_s = 1.4 \times 10^{12}$ cm⁻², $A_c = 20\%$).

La figure 4.4 montre que pour chacune des deux pressions d'oxygène considérées, le TON est supérieur sur les petits agrégats (4 nm), par rapport aux gros agrégats ($d = 13$ nm), lorsque $T_s \gtrsim 190^\circ\text{C}$: au maximum de vitesse ($T_s \approx 230^\circ\text{C}$), le rapport entre les TON est d'environ 2. Tout en étant conscient que, comme on l'a vu au chapitre précédent, l'analyse de telles courbes est rendue difficile par le phénomène de diffusion des réactifs sur le support, les formes totalement différentes des courbes correspondant à $d = 13$ nm et à $d = 4$ nm laissent pressentir un effet de taille véritable.

Becker et Henry ont comparé les TON mesurés sur des agrégats de Pd de tailles moyennes 13 nm (expérience présentée figure 4.4), 6.8 nm et 2.8 nm [27]. Les TON associés aux agrégats de 6.8 et 2.8 nm sont voisins, et environ deux fois supérieurs au TON mesuré sur les agrégats de 13 nm (au maximum d'activité catalytique), en accord avec les résultats de la figure 4.4. Ces TON expérimentaux ont été comparés à des valeurs de TON calculées, dans la gamme de températures [140-320°C] et pour $p_{O_2} = 1.0 \times 10^{-7}$ Torr. Le calcul est basé sur des vitesses de réaction expérimentales, mesurées par G. Ertl sur des monocristaux de Pd [6], qui sont ensuite corrigées pour tenir compte de la diffusion du CO sur le support (MgO). Cette

correction est obtenue grâce à un modèle théorique dont les grandes lignes, concernant le calcul de la probabilité globale d'adsorption du CO sur le palladium (α_g^{CO}), ont été décrites au paragraphe 2.3.2 dans le cas du NO. Le TON est calculé avec l'expression :

$$\text{TON}_{\text{CO}_2}^{\text{sta}} = \frac{F_{\text{CO}}^{\text{inc}}}{n_{\text{Pd}}^{\text{exp}}} \frac{\alpha_g^{\text{CO}} S(T_s)}{A_{\text{Pd}}^{\text{exp}}} \quad (4.5)$$

avec $F_{\text{CO}}^{\text{inc}}$: flux de CO incident, $n_{\text{Pd}}^{\text{exp}}$: densité surfacique moyenne d'atomes de Pd ; $A_{\text{Pd}}^{\text{exp}}$: aire de Pd exposée par unité d'aire de l'échantillon ; $S(T_s)$: probabilité de réaction, fonction ajustée numériquement avec la vitesse de réaction expérimentale sur monocristaux de Pd.

Becker et Henry obtiennent un bon accord entre les résultats expérimentaux et leur calcul pour les gros agrégats (13 nm). Cela signifie que si l'on fait abstraction de l'effet du support, le comportement de la vitesse en fonction de la température est identique sur les gros agrégats et sur les surfaces étendues de Pd.⁴⁵ En revanche, leur tentative d'ajustement numérique échoue sur les agrégats de 6.8 et 2.8 nm : notamment, à la température du maximum de réactivité ($T_s \approx 230^\circ\text{C}$), la vitesse de réaction expérimentale est supérieure à la vitesse calculée. Ce résultat a été interprété comme un effet de taille intrinsèque.

Comme nous l'avons vu au chapitre précédent, la prise en compte de la diffusion des réactifs sur le support est nécessaire mais délicate. Premièrement, il est nécessaire de connaître la dépendance de la vitesse de réaction vis-à-vis des pressions partielles des réactifs. Deuxièmement, connaissant cette dépendance, on peut corriger les vitesses de l'effet du support, soit à partir de données expérimentales (comme on l'a vu, les probabilités globales d'adsorption des molécules sur les agrégats sont mesurables uniquement si celles-ci proviennent d'un jet moléculaire), soit, si ces dernières ne sont pas disponibles, à partir du modèle semi-empirique évoqué plus haut. Au total, l'incertitude sur les vitesses effectives obtenues sera importante. Nous aurions pu envisager, comme dans le cas de CO+NO, de calculer une probabilité de réaction (de CO), mais nous ne disposons pas de toutes les données nécessaires (signaux de CO pendant la réaction) pour le faire. Il nous a donc semblé approprié, pour la mise en évidence irréfutable d'effets de taille dans le cas de la réaction d'oxydation du CO, de ne pas en rester à l'étude du régime stationnaire, et d'analyser précisément le régime *transitoire* de la réaction.

4.3 Régime transitoire de réaction

4.3.1 Expériences en jet de CO et pression d'oxygène

4.3.1.1 Expériences

⁴⁵ Il faut noter que la courbe de Ertl fut obtenue à partir de vitesses mesurées sur des cristaux d'orientations diverses. La dépendance en température était similaire pour toutes les orientations, mais pas les maximums de vitesse. La fonction $S(T)$ n'a donc qu'une valeur relative.

Nous allons à présent nous intéresser à la totalité des signaux de désorption de CO_2 (et de réémission de CO), et non plus uniquement à leur partie stationnaire. La figure 4.5 montre de tels signaux, réalisés à plusieurs températures lors d'une expérience sur des agrégats de taille moyenne 4 nm. A chaque température, l'échantillon de Pd/MgO est soumis à une pression isotrope d'oxygène constante ($p_{\text{O}_2}=5.0\times 10^{-8}$ Torr) et à une impulsion de CO ($p_{\text{CO}}^{\text{équiv}}=5\times 10^{-8}$ Torr). L'intensité du signal de CO_2 détecté par le spectromètre de masse, s_{CO_2} , est proportionnelle à une vitesse de production de CO_2 .

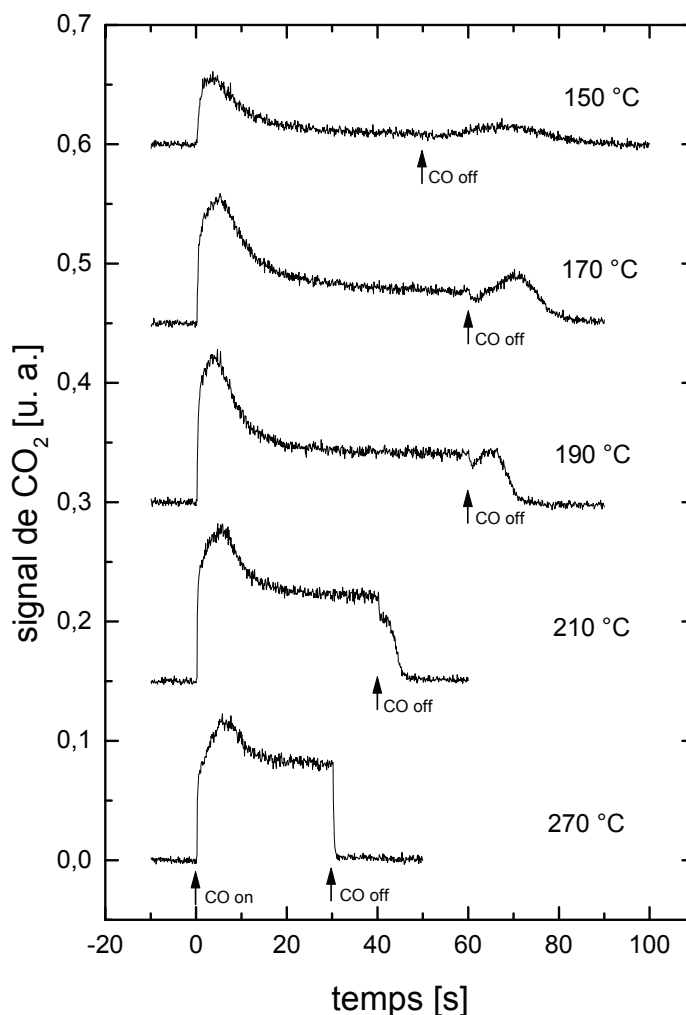


figure 4.5 : Signaux de CO_2 en fonction du temps, à plusieurs températures, pour un échantillon de caractéristiques : $d=4.1$ nm, $n_s=1.4\times 10^{12}$ cm^{-2} , $A_c=20\%$. La pression partielle d'oxygène durant l'acquisition est constante et égale à 5.0×10^{-8} Torr. Les instants d'ouverture et de fermeture du jet de CO sont indiqués par des flèches.

Intéressons-nous au signal du bas ($T_s=270^\circ\text{C}$, près du maximum de réactivité stationnaire, voir figure 4.4). On peut le décomposer en deux parties. (a) Une partie transitoire : à l'ouverture du jet de CO , s_{CO_2} augmente instantanément, puis plus lentement, passe par un maximum, et décroît lentement. (b) Une partie stationnaire : à $t\approx 20$ s, le signal s'est stabilisé à une valeur constante $s_{\text{CO}_2}^{\text{sta}}$. A la fermeture du jet, le signal s'annule instantanément.

Le pic initial (partie transitoire) est dû aux conditions initiales inhérentes à l'expérience : avant d'ouvrir le jet, l'échantillon est déjà soumis à la pression d'oxygène. Sachant qu'il faut 20 secondes à 5.0×10^{-8} Torr pour réaliser une exposition de 1 Langmuir, que le coefficient de collage initial de l'oxygène est d'environ 0.4, on peut estimer qu'à $t=0$ la surface des agrégats est quasi saturée en oxygène adsorbé. Or à cette pression d'oxygène, dans la gamme de températures étudiée (150-310°C pour cet échantillon), on sait que l'adsorption d'oxygène est une étape limitante pour la réaction (i.e. l'augmentation de p_{O_2} favorise la réaction, voir figure 4.3). Durant les premières secondes de l'acquisition, le rapport θ_O/θ_{CO} diminue (au fur et à mesure que le CO s'adsorbe), atteint une valeur optimale pour la réaction, puis continue à diminuer jusqu'à sa valeur stationnaire, moins favorable à la réaction. D'où la présence d'un pic initial de production de CO_2 .

Si l'on réalise des expériences similaires mais avec $p_{O_2}=1.0 \times 10^{-7}$ Torr, ce pic initial n'est visible que pour $T_s < \approx 220^\circ C$. Pour $T_s > \approx 220^\circ C$, le signal transitoire est inférieur au signal stationnaire, comme on peut le voir sur la figure 4.6. Cela signifie que pendant toute la durée de l'acquisition, le rapport θ_O/θ_{CO} est supérieur à sa valeur optimale.

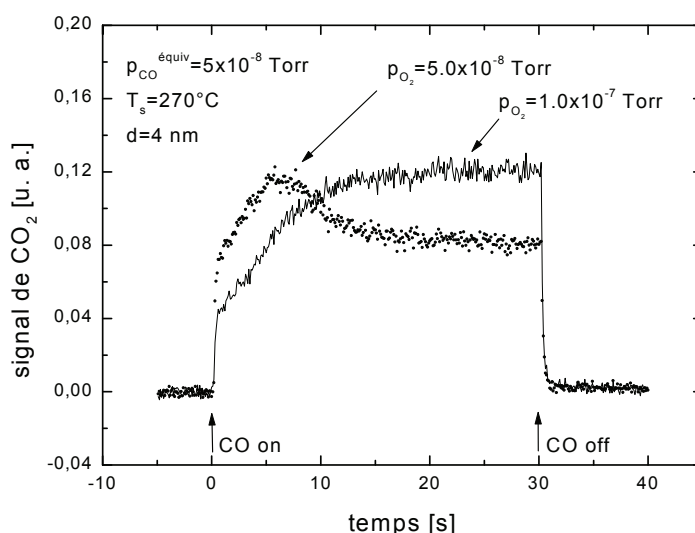


figure 4.6 : Signaux de CO_2 en fonction du temps, à $T_s=270^\circ C$, pour deux valeurs de la pression partielle d'oxygène : 5.0×10^{-8} Torr (pointillés) et 1.0×10^{-7} Torr (trait plein). Caractéristiques de l'échantillon : $d=4.1$ nm, $n_s=1.4 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$, $A_c=20\%$.

Pour aller plus loin dans la compréhension de ce régime transitoire initial, il est souhaitable, étant donnée la complexité des processus mis en jeu, de simplifier le problème. C'est ce que nous avons fait en réalisant des expériences où le paramètre « pression d'oxygène » est éliminé. Tout en étant relativement similaire, l'expérience devient ainsi plus facilement modélisable : voir paragraphe 4.3.2.

Revenons à la figure 4.5 : partant de $T_s=270^\circ C$, si l'on refait la même expérience à des températures de plus en plus faibles, l'allure générale du signal reste identique jusqu'à $T_s \approx 230^\circ C$ (non montré sur la figure). En revanche, pour $T_s < \approx 210^\circ C$, le signal ne s'annule plus

instantanément à la fermeture du jet de CO ($t=t_{\text{off}}$). Pour $T_s=190^\circ\text{C}$, la vitesse de production de CO_2 chute légèrement à $t=t_{\text{off}}$ puis augmente, passe par un maximum à $t \approx t_{\text{off}} + 5$ s, puis diminue à nouveau jusqu'à s'annuler. Lorsque la température diminue, l'aire de ce pic (i.e. le nombre de molécules de CO_2 désorbées à $t>t_{\text{off}}$) augmente, ainsi que le délai $t-t_{\text{off}}$, noté Δt_{max} , pour lequel ce pic est maximum. De plus, lorsque T_s diminue, ce pic s'élargit et son intensité diminue, comme on peut le voir en détail sur la figure 4.7a. Lorsque la température devient trop faible pour que la réaction soit catalysée ($T_s \approx 130^\circ\text{C}$), $v_{\text{CO}_2}^{\text{sta}}$ s'annule et ce pic disparaît.

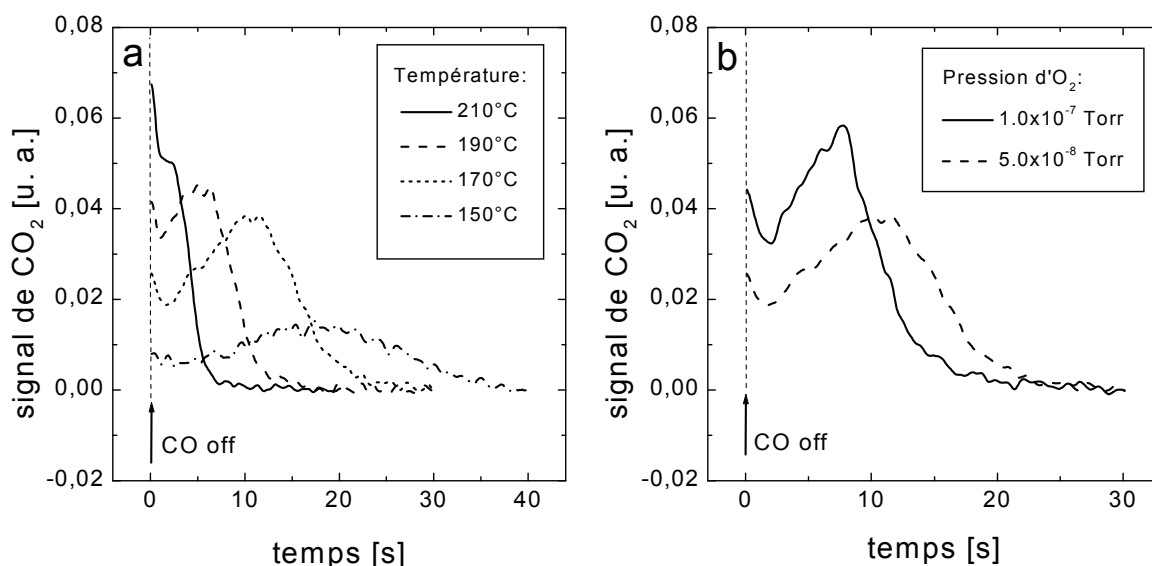


figure 4.7 : Signaux de CO_2 en fonction du temps, après fermeture du jet de CO (ici on a pris : $t_{\text{off}}=0$). Caractéristiques de l'échantillon : $d=4.1$ nm, $n_s=1.4 \times 10^{12}$ cm $^{-2}$, $A_c=20\%$. (a) Plusieurs températures, pression d'oxygène fixe : $p_{\text{O}_2}=5.0 \times 10^{-8}$ Torr (parties droites des signaux de la figure 4.5). (b) Plusieurs pressions d'oxygène, température fixe : $T_s=170^\circ\text{C}$.

Sur la figure 4.7b, on peut visualiser l'évolution de ce pic de CO_2 (que l'on nommera par la suite « deuxième pic de CO_2 », en référence au pic initial décrit plus haut) lorsque la pression d'oxygène passe de 5.0×10^{-8} Torr à 1.0×10^{-7} Torr : l'effet est sensiblement le même que lorsqu'on augmente la température ; le pic devient plus étroit, son intensité augmente, et son abscisse Δt_{max} diminue.

A partir du calcul de l'aire du deuxième pic de CO_2 dans toute la gamme de températures où ce pic est présent, et pour les deux valeurs de la pression partielle d'oxygène considérées, nous obtenons le graphe de la figure 4.8. Il représente le nombre de molécules de CO_2 désorbées à $t>t_{\text{off}}$ ($N_{\text{CO}_2}(t>t_{\text{off}})$), rapporté au nombre d'atomes de palladium à la surface des agrégats ($N_{\text{Pd}}^{\text{exp}}$). Nous noterons « $n_{\text{CO}_2}^{\text{off}}$ » ce rapport. Le facteur qui permet de passer de l'aire du signal de CO_2 à $n_{\text{CO}_2}^{\text{off}}$ est le même que le facteur qui permet de passer de l'intensité de ce signal au *turnover number*.

Le comportement qualitatif de l'aire du second pic de CO_2 en fonction de la température et de la pression d'oxygène a déjà été décrit. Nous nous intéressons à présent à l'influence de la morphologie du catalyseur sur le nombre de molécules produites « tardivement », i.e. après

fermeture du jet de CO. L'effet de taille est ici important : les valeurs absolues de $n_{\text{CO}_2}^{\text{off}}$ diffèrent largement entre les deux échantillons, surtout pour $p_{\text{O}_2}=1.0 \times 10^{-7}$ Torr : à $T_s=170^\circ\text{C}$, on passe de $n_{\text{CO}_2}^{\text{off}}=0.03$ pour $d=13$ nm à $n_{\text{CO}_2}^{\text{off}}=0.17$ pour $d=4$ nm.

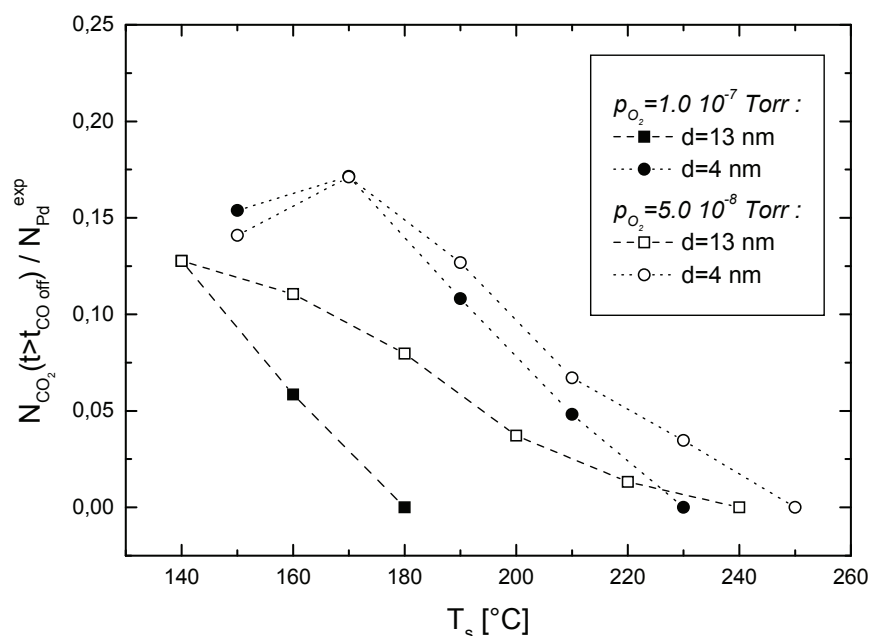


figure 4.8 : Nombre de molécules CO_2 produites après fermeture du jet de CO en fonction de la température pour deux valeurs de la pression partielle d'oxygène (1.0×10^{-7} Torr et 5.0×10^{-8} Torr) et pour deux types de catalyseur, dont les caractéristiques sont : $d=13$ nm, $n_s=1.5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$, $A_c=20\%$ et $d=4.1$ nm, $n_s=1.4 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$, $A_c=20\%$.

Becker et Henry ont mis en évidence l'existence de ce deuxième pic de CO_2 et ont observé un effet de taille similaire en comparant des agrégats de tailles moyennes 13 nm et 2.8 nm : l'importance relative du pic est, là encore, supérieure sur les petits agrégats [63].

Des observations précédentes, on peut tirer deux conclusions : (a) après fermeture du jet de CO, du CO reste néanmoins adsorbé sur les agrégats, d'autant plus longtemps que la température est basse (jusqu'à $t-t_{\text{off}} \approx 40$ s pour $T_s=150^\circ\text{C}$ et $p_{\text{O}_2}=5.0 \times 10^{-8}$ Torr, voir figure 4.7) ; (b) la quantité relative de ce CO adsorbé, dont l'oxydation donne lieu au deuxième pic de CO_2 , augmente lorsque la taille des agrégats diminue.

Sur la figure 4.9, on a représenté un signal d'adsorption-désorption de CO, à pression d'oxygène nulle, à la température $T_s=150^\circ\text{C}$, sur des agrégats de taille moyenne 15 nm. La partie décroissante du signal (acquise pendant la demi-période de fermeture du jet de CO) est quasi exponentielle. L'ajustement numérique nous permet d'évaluer le temps de séjour moyen des molécules de CO sur la surface des agrégats : il est de 4 secondes à 150°C . On ne peut donc pas expliquer le deuxième pic de CO_2 observé uniquement à l'aide de ce type de CO. Il doit exister un autre type de CO, plus fortement adsorbé que le précédent, et d'avantage présent sur les agrégats de petite taille.

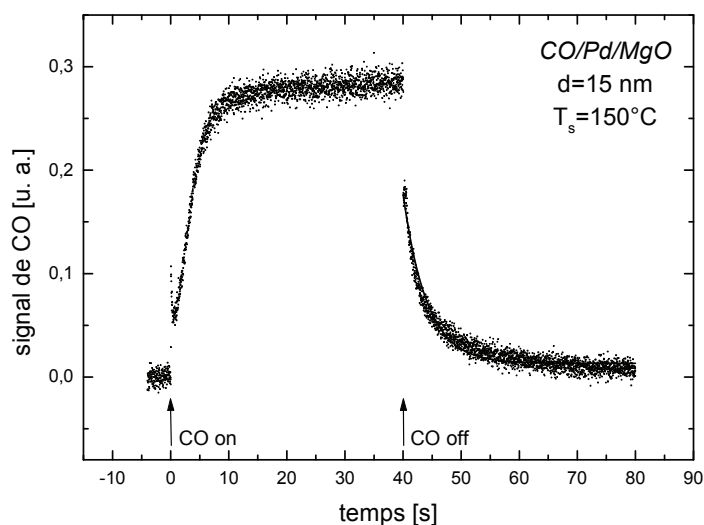


figure 4.9 : Signal d'adsorption-désorption de CO à $T_s=150^\circ\text{C}$ sur un échantillon de Pd/MgO de caractéristiques : $d=15.1\text{ nm}$, $n_s=1.3\times 10^{11}\text{ cm}^{-2}$, $A_c=26\%$ (en pointillés). Ce signal a été obtenu en modulant le jet sur 5 périodes. En trait plein : ajustement numérique de la partie décroissante du signal avec une fonction exponentielle décroissante $f(t)=y_0+A\exp[-(t-t_{\text{off}})/\tau]$. On a : $\tau=4.07\pm 0.05$.

Pour terminer avec l'exposé des résultats expérimentaux concernant ce phénomène étonnant que constitue l'existence d'un deuxième pic de CO_2 , on a représenté sur la figure 4.10, en dessous du signal de désorption de CO_2 , le signal de réémission de CO pendant la réaction, pour $T_s=150^\circ\text{C}$ et $p_{\text{O}_2}=5.0\times 10^{-8}\text{ Torr}$.

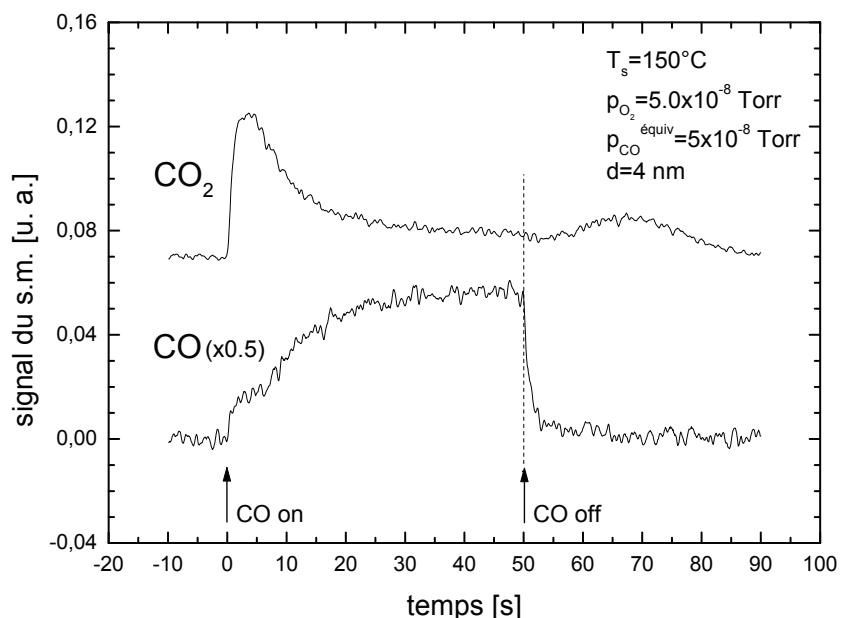


figure 4.10 : Signaux de CO et de CO_2 en fonction du temps, acquis durant une expérience de réaction $\text{CO}+\text{O}_2$ (jet de CO et pression isotrope d'oxygène, $p_{\text{O}_2}=5.0\times 10^{-8}\text{ Torr}$) sur un échantillon de caractéristiques : $d=4.1\text{ nm}$, $n_s=1.4\times 10^{12}\text{ cm}^{-2}$, $A_c=20\%$, maintenu à la température $T_s=150^\circ\text{C}$.

Le fait remarquable sur cette figure est que le nombre de molécules de CO désorbées à $t > t_{\text{off}}$ est faible et que celles-ci sont détectées essentiellement lors des 3 secondes suivant la fermeture du jet. Donc, après fermeture du jet, du CO « rapide » ou faiblement adsorbé, se désorbe rapidement ; ce CO est identique (i.e. a une énergie d'adsorption identique) au CO majoritairement détecté lors d'une adsorption-désorption de CO pur sur des gros agrégats (c.f. figure 4.9). Ensuite, du CO « lent » ou fortement adsorbé, va réagir progressivement avec l'oxygène pour donner lieu au deuxième pic de CO₂. Enfin, rappelons que ce CO lent est d'autant moins présent que la taille des agrégats augmente.

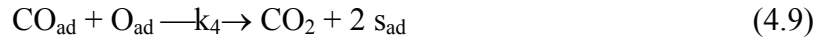
Ces observations sont à mettre en relation avec des travaux précédents, concernant la cinétique d'adsorption-désorption du CO sur Pd/MgO(100) [49]. Il a été montré que l'énergie d'adsorption du CO à faible recouvrement ($\theta_{\text{CO}} \approx 0.01$) augmentait lorsque la taille des agrégats diminuait en dessous de 5 nm. Pour $d > 5$ nm, l'énergie $E_{\text{ad}}^{\text{CO/Pd}}$ est constante et égale à 30 kcal/mol. Pour $d \approx 3$ nm, $E_{\text{ad}}^{\text{CO/Pd}} \approx 35$ kcal/mol, et pour $d \approx 2$ nm elle passe à ≈ 39 kcal/mol. Cette augmentation de l'énergie d'adsorption a été attribuée à l'existence, à la surface des agrégats de palladium, de sites chimisorbant plus fortement le CO : les atomes constituant les arêtes et les coins des agrégats. La quantité relative de ces sites fortement liants augmentant lorsque la taille des agrégats diminue, on comprend que l'énergie d'adsorption mesurée (à faible recouvrement) augmente lorsque la taille diminue. Cette distinction entre sites de facettes (énergie d'adsorption voisine de l'énergie mesurée sur monocristaux de Pd) et sites d'arêtes (énergie plus forte) a pu être validée par des mesures d'absorption infrarouge réalisées sur le système CO/Pd/MgO(100) [48]. L'augmentation de l'énergie d'adsorption lorsque la coordinence des atomes diminue peut être justifiée théoriquement. Hammer et Nørskov ont montré que l'énergie d'adsorption augmentait lorsque le centre de gravité de la bande de valence (électrons d) se déplaçait vers le niveau de Fermi E_F [50,128]. Or Mottet *et al.* ont démontré, en calculant des densités d'état locales sur des agrégats de Pd, que le centre de gravité de la bande d se déplaçait effectivement vers E_F lorsque la coordinence diminuait [47,51,129].

Cela va nous permettre de proposer, au paragraphe 4.3.1.3, un modèle de réaction où l'hypothèse essentielle sera l'existence de deux types de sites d'adsorption pour le CO : les facettes et les arêtes.

4.3.1.2 Modélisation de l'ensemble du régime transitoire avec un seul type de site d'adsorption du CO

Nous allons voir qu'en se basant sur des données issues de la littérature et en ne considérant qu'un seul type de site d'adsorption (surface homogène), il est possible de reproduire qualitativement l'allure des signaux de CO₂, et leur évolution avec la température. Cette étude préliminaire va nous permettre d'introduire quelques « ingrédients » indispensables à l'observation d'un pic de CO₂ après fermeture du jet de CO. Mais nous verrons que ce premier modèle, extrêmement simple, souffre d'insuffisances au vu des observations expérimentales, ce qui nous conduira à proposer un modèle plus élaboré.

Considérons une surface de Pd(111). Les adsorbats sont supposés être aléatoirement répartis sur la surface. Nous décomposons la réaction d'oxydation du CO en ses étapes élémentaires :



où s_{ad} désigne un site d'adsorption. La désorption du CO_2 ($\text{CO}_{2\text{ad}} \rightarrow \text{CO}_2$) étant très rapide devant les autres étapes [101], il n'est pas nécessaire de détailler davantage la réaction (4.9). Les quatre réactions élémentaires précédentes peuvent être transcrites en deux équations différentielles couplées à deux inconnues, décrivant l'évolution temporelle des concentrations (recouvrements) en oxygène et CO adsorbés :

$$\frac{d\theta_{\text{CO}}}{dt} = k_1 s_{\text{CO}}^0 \left(1 - \frac{\theta_{\text{CO}}}{\theta_{\text{CO}}^{\text{max}}} \right) - k_2 \theta_{\text{CO}} - k_4 \theta_{\text{CO}} \theta_{\text{O}} \quad (4.10)$$

$$\frac{d\theta_{\text{O}}}{dt} = 2 k_3 s_{\text{O}_2}^0 \left(1 - \frac{\theta_{\text{CO}} + \theta_{\text{O}}}{\theta_{\text{CO}}^{\text{max}} + \theta_{\text{O}}^{\text{max}}} \right)^2 - k_4 \theta_{\text{CO}} \theta_{\text{O}} \quad (4.11)$$

θ_x désigne le recouvrement en adsorbat x et s_y^0 est le coefficient de collage initial (i.e. à recouvrement nul) de la molécule y . On a pris $s_{\text{CO}}^0 = 0.96$ ($\forall T_s$) et $s_{\text{O}_2}^0 = 0.78 - 7.4 \times 10^{-4} T_s$ [130].

Remarquons que nous avons choisi des coefficients de collage en $1 - \theta$, c'est-à-dire la loi d'adsorption la plus simple possible (loi de Langmuir).⁴⁶ On a pris pour les recouvrements maximums : $\theta_{\text{CO}}^{\text{max}} = 0.5$ et $\theta_{\text{O}}^{\text{max}} = 0.25$. Ces valeurs correspondent respectivement au recouvrement en CO et en oxygène à saturation (pour $T_s \geq$ température ambiante) sur Pd(111) [131]. Le coefficient de collage s_{CO} est considéré comme indépendant de θ_{O} , car il a été observé expérimentalement que la présence d'une monocouche d'oxygène adsorbé sur Pd(111) ne gênait pas l'adsorption du CO [101]. Nous verrons au paragraphe 4.3.2 que cette affirmation est fautive sur Pd/MgO à haute température, mais que pour $T_s < \approx 200^\circ\text{C}$, l'approximation est valable. D'autre part, l'adsorption d'oxygène est gênée par la présence de

⁴⁶ Notre propos est ici d'observer des tendances qualitatives. De toute façon, quel que soit le degré de raffinement utilisé dans de tels modèles « cinétiques », il sera insuffisant à décrire quantitativement l'évolution de la vitesse de réaction avec les paramètres physiques, tant les processus de surface sont variés et complexes. Les différents degrés de raffinement que l'on peut trouver dans la modélisation de ces processus (adsorption et désorption précédées d'un état précurseur, interactions latérales, simulations Monte-Carlo, etc.) sont détaillés dans la référence [132].

CO ou d'oxygène, ce qui est modélisé par l'expression du coefficient de collage de l'équation (4.11).

Les constantes de vitesse associées aux étapes élémentaires (1) à (4) s'écrivent :

$$k_1 = \frac{F_{CO}^{inc}}{n_{Pd}} \quad (4.12)$$

$$k_2 = v_2 \exp\left(\frac{-E_{dés}^{CO}}{k_B T_s}\right) \quad (4.13)$$

$$k_3 = \frac{p_{O_2}}{n_{Pd} \sqrt{2\pi m_{O_2} k_B T_{O_2}}} \quad (4.14)$$

$$k_4 = v_4 \exp\left(\frac{-E_{LH}}{k_B T_s}\right) \quad (4.15)$$

n_{Pd} est la densité surfacique d'atomes de Pd sur une face (111): $n_{Pd}=1.53 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$. v_i est le facteur de fréquence associé à l'étape (i). m_{O_2} est la masse moléculaire de l'oxygène et T_{O_2} la température des molécules d'oxygène : $T_{O_2}=300 \text{ K}$. L'énergie de désorption (ou « énergie d'adsorption ») du CO, $E_{dés}^{CO}$, et le facteur de fréquence v_2 associé à la désorption du CO (étape (2)) ont été pris égaux aux valeurs mesurées par Engel sur Pd(111) à faible recouvrement [130] : $E_{dés}^{CO}=32 \text{ kcal/mol}$ et $v_2=2.5 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$. L'énergie d'activation de la réaction (4) (E_{LH} , énergie de Langmuir-Hinshelwood) et le facteur de fréquence associé proviennent des mesures de Engel et Ertl sur Pd(111) à faible recouvrement [101] : $E_{LH}=25 \text{ kcal/mol}$ et $v_4=1.7 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$.

L'intégration numérique des équations (4.10) et (4.11) grâce à un programme en Pascal (Borland Turbo Pascal 7.0) permet d'obtenir l'évolution temporelle des recouvrements en O_{ad} et CO_{ad} . La vitesse de production de CO_2 est donnée par :

$$v_{CO_2} = k_4 \theta_{CO} \theta_O \quad (4.16)$$

Avant de simuler les expériences en régime transitoire, nous avons testé le modèle sur le régime stationnaire de la réaction. La figure 4.11 représente la dépendance en température de la vitesse de production de CO_2 et des recouvrements en CO et en oxygène durant la réaction à l'état stationnaire. La comparaison avec la figure 4.1 montre que le modèle donne un bon accord avec les mesures sur les monocristaux de palladium, en ce qui concerne l'allure de $v_{CO_2}^{sta}(T_s)$. La représentation de $\theta_{CO}(T_s)$ et $\theta_O(T_s)$ permet de visualiser les différents régimes de la réaction en fonction de la température. Dans les conditions de pression simulées, la température du maximum d'activité catalytique est : $T_s^{max} \approx 470 \text{ K} \approx 200^\circ\text{C}$. Pour $T_s < T_s^{max}$, le recouvrement en CO devient important, ce qui réduit l'adsorption d'oxygène, et limite donc l'activité catalytique. Expérimentalement, une couche saturée de CO bloque *totale*ment l'adsorption de l'oxygène. Notre expression du coefficient de collage de l'oxygène est trop

simple pour parfaitement prendre en compte cet effet. Pour $T_s > T_s^{\max}$, la réaction est limitée par le trop faible recouvrement en CO, i.e. par l'adsorption du CO.

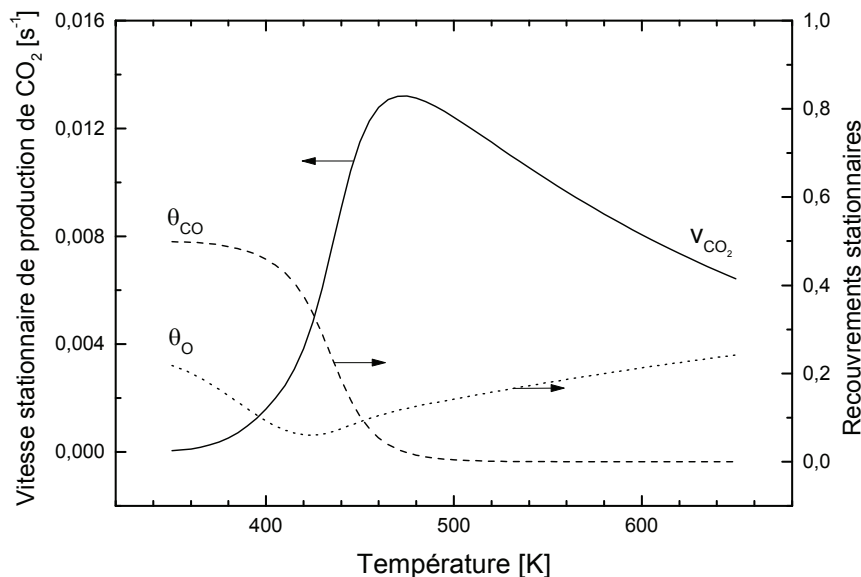


figure 4.11 : En trait plein, Vitesse stationnaire de production de CO_2 en fonction de la température, calculée pour $p_{\text{CO}}=p_{\text{O}_2}=1 \times 10^{-7}$ Torr. En tiretés et en pointillés, recouvrements stationnaires de CO et d'oxygène chimisorbés, pendant la réaction.

On voit donc que ce modèle « minimaliste » permet tout de même d'accéder à la phénoménologie globale du système $(\text{CO}+\text{O}_2)/\text{Pd}$. Appliquons à présent ce modèle à la simulation des expériences transitoires. Les conditions initiales sont les suivantes : $\theta_{\text{CO}}(t=0)=0$ et $\theta_{\text{O}}(t=0)=\theta_{\text{O}}^{\max}=0.25$. Sur la figure 4.12, la vitesse de production de CO_2 est représentée en fonction du temps pour diverses températures de surface.

Le résultat de la simulation est surprenant : avec un modèle cinétique extrêmement simple, qui ne considère qu'un seul type de sites d'adsorption et utilise *uniquement* les données brutes de la littérature, on parvient à restituer le comportement expérimental de la vitesse de réaction. La comparaison avec la figure 4.5 montre notamment que le calcul reproduit le deuxième pic de CO_2 , observé après fermeture du jet de CO, et son évolution qualitative avec la température (il ne fallait pas s'attendre à un accord quantitatif en l'absence de tout ajustement numérique). De plus, le pic initial de CO_2 apparaît bien dans la simulation, même si sa forme n'est absolument pas reproduite.

Il convient de s'interroger sur la validité des paramètres employés, qui sont tous issus des données de Engel *et al.* sur Pd(111) (obtenues, pour la plupart d'entre elles, à faible recouvrement en adsorbats : $\theta < 0.01$). En particulier, pourquoi la valeur utilisée de l'énergie d'adsorption du CO serait-elle pertinente dans le cas des petits agrégats ? Paradoxalement, le bon accord obtenu pourrait être dû à une grosse approximation : on a négligé la diminution de $E_{\text{dés}}^{\text{CO}}$ avec le recouvrement en réactifs (voir à la fin du paragraphe 4.3.2). Or cette diminution a pour effet d'abaisser le temps de séjour τ des molécules CO sur le métal. On a donc

maximisé τ dans notre modèle, ce qui nous a permis de tenir compte indirectement de la grande densité de sites liant fortement le CO sur les petits agrégats.

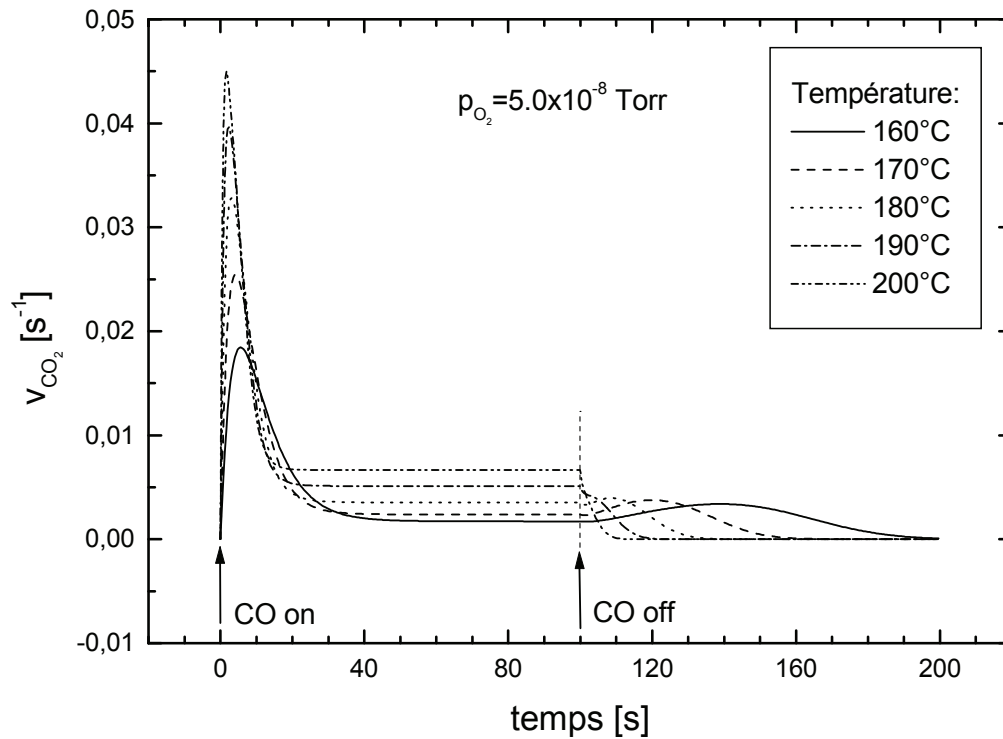


figure 4.12 : Vitesse calculée de production de CO_2 en fonction du temps à plusieurs températures et pour $p_{\text{O}_2} = 5.0 \times 10^{-8}$ Torr. Toutes les valeurs numériques des paramètres utilisés dans le calcul proviennent de données de la littérature sur Pd(111) (voir texte).

Cependant, il existe des désaccords importants entre les résultats du calcul et les observations et connaissances expérimentales. Sur la figure 4.13, on a détaillé le cas de la température $T_s = 160^\circ\text{C}$ de la figure 4.12 : les recouvrements en CO_{ad} et O_{ad} (en haut) durant la réaction sont représentés, ainsi que la vitesse de réémission de CO et la vitesse de production de CO_2 (en bas). La vitesse de réémission de CO, ou flux de CO réémis, n'est autre que l'équivalent calculé du signal de CO détecté par le spectromètre de masse, durant la réaction. Il s'écrit :

$$F_{\text{CO}}^{\text{réém}} = F_{\text{CO}}^{\text{inc}} - k_1 s_{\text{CO}}^0 \left(1 - \frac{\theta_{\text{CO}}}{\theta_{\text{CO}}^{\text{max}}} \right) + k_2 \theta_{\text{CO}} \quad (4.17)$$

Bien sûr, durant le calcul portant sur la phase de fermeture du jet de CO, le terme correspondant à l'adsorption de CO disparaît (de même que dans l'équation (4.10)), ainsi que le terme $F_{\text{CO}}^{\text{inc}}$. Sur la figure 4.13, on voit que $F_{\text{CO}}^{\text{réém}}(t > t_{\text{off}})$ suit la même évolution que $\theta_{\text{CO}}(t > t_{\text{off}})$: le CO se désorbe progressivement, et simultanément du CO réagit pour produire le deuxième pic de CO_2 . La fin de la désorption du CO ($F_{\text{CO}}^{\text{réém}} = 0$), marque la fin du pic de CO_2 ($v_{\text{CO}_2} = 0$).

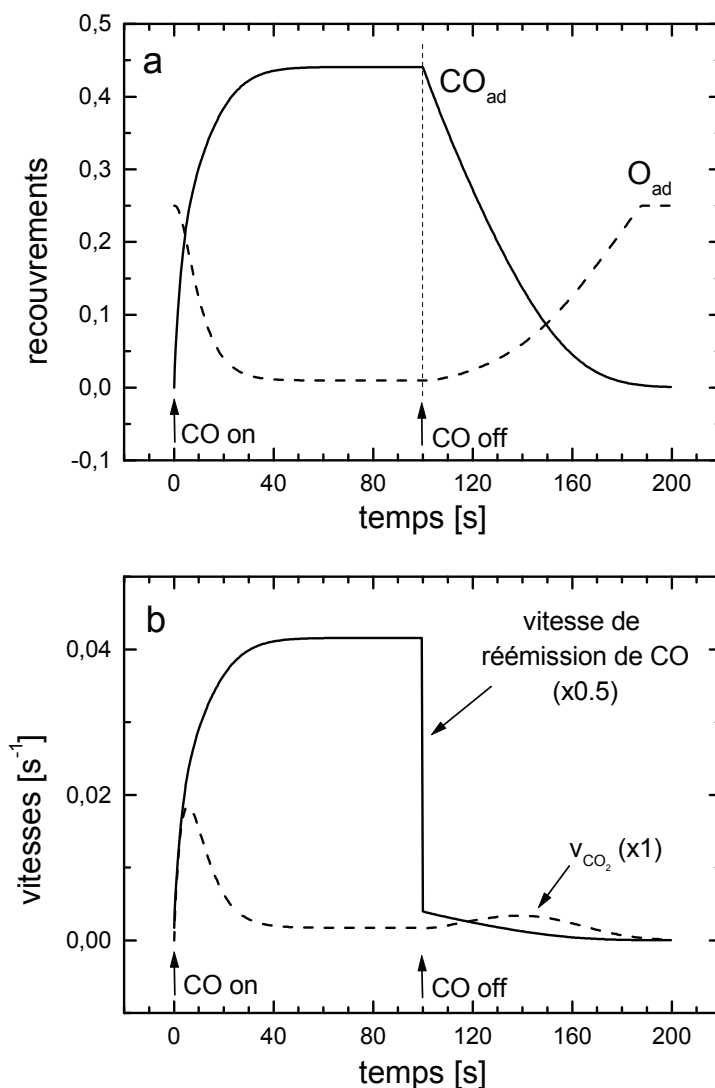


figure 4.13 : Recouvrements en CO_{ad} et en O_{ad} (a) et vitesses de réémission de CO et de production de CO₂ (b) calculés en fonction du temps pour $T_s=160^\circ\text{C}$ et $p_{\text{O}_2}=5.0\times 10^{-8}$ Torr.

Cela est en désaccord avec les observations expérimentales de la figure 4.9 et de la figure 4.10 pour plusieurs raisons : (a) Expérimentalement, la désorption du CO est, pour la majeure partie des molécules, observée bien avant l'apparition du pic de CO₂, et se fait en deux temps caractéristiques. Ainsi, sur la figure 4.10, 3 secondes après la fermeture du jet, on n'observe plus qu'une faible désorption de CO, alors que le maximum du pic apparaît à $t \approx t_{\text{off}} + 18$ s. (b) Le temps de séjour moyen du CO (à pression d'oxygène nulle), mesuré expérimentalement sur des agrégats de Pd de taille 15 nm (figure 4.9), est de 4 s à 150°C alors que le calcul donne $\tau=147$ s ! Un temps de séjour moyen aussi élevé n'est jamais mesuré à cette température, quelle que soit la taille des agrégats. Cette différence s'explique par le fait que nous avons utilisé une constante de vitesse de désorption CO/Pd uniquement valable à faible recouvrement sur Pd(111), alors qu'à basse température, les recouvrements sont élevés ($\theta_{\text{CO}} + \theta_{\text{O}} = 0.45$ en régime stationnaire à 160°C, c.f. figure 4.13). Cependant une énergie de

liaison CO-Pd élevée (elle est maximale à recouvrement nul) est nécessaire pour générer un deuxième pic de CO_2 .

Il est donc clair que les résultats expérimentaux ne peuvent pas être entièrement expliqués à l'aide d'un modèle faisant intervenir un seul type de site d'adsorption pour le CO (i.e. un seul temps de séjour caractéristique).⁴⁷ Toutefois l'idée de base du modèle, qui consiste à générer un pic de CO_2 après fermeture du jet de CO grâce à un phénomène d'inhibition de l'adsorption d'oxygène par le CO adsorbé, est à conserver. Comme on le voit sur la figure 4.13a, à $t=t_{\text{off}}$, le CO est présent en grande quantité sur la surface. La fermeture du jet permet une forte adsorption d'oxygène (augmentation rapide de $\theta_{\text{O}}(t)$) et, par-là même, une augmentation transitoire de la réaction entre CO_{ad} et O_{ad} . La production transitoire de CO_2 qui en découle, s'arrête lorsque le recouvrement en CO s'annule.

Nous allons donc conserver cet effet d'inhibition par le CO tout en introduisant deux types de sites d'adsorption afin de mieux tenir compte des données expérimentales. La complexification du mécanisme réactionnel nous amène à modéliser uniquement la phase de fermeture du jet.

4.3.1.3 Modélisation du régime transitoire après fermeture du jet de CO avec deux types de sites d'adsorption du CO

Article correspondant à ce paragraphe : référence [102], « Kinetic modelling of the CO oxidation reaction on supported metal clusters ».

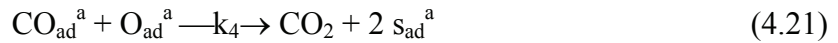
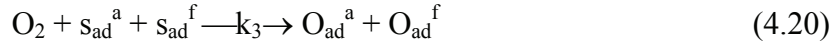
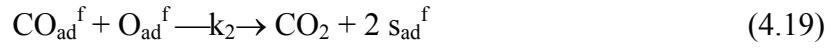
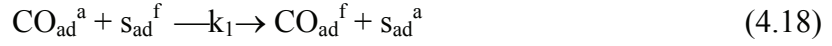
A la fin du paragraphe 4.3.1.1, nous avons vu qu'il existait, à la surface des agrégats de palladium, deux types de sites d'adsorption pour le CO : des sites d'arêtes (que l'on peut étendre aux défauts structuraux), fortement liants, et des sites de facettes (essentiellement (111) et (100)), à énergie d'adsorption plus faible.

Pour expliquer le deuxième pic de CO_2 tout en palliant les insuffisances du modèle précédent, nous proposons le modèle phénoménologique suivant. Lors du régime stationnaire de réaction, pour $T_s < \approx 230^\circ\text{C}$, le CO sature complètement les arêtes ; aucune réaction n'est possible sur ces sites. En revanche, sur les facettes, la réaction a lieu du fait d'un recouvrement en oxygène non nul et d'un recouvrement en CO inférieur à sa valeur de saturation. Lorsqu'on ferme le jet de CO, le CO adsorbé sur les facettes désorbe rapidement ou réagit avec l'oxygène. Le CO adsorbé sur les arêtes diffuse progressivement vers les facettes (la barrière cinétique de diffusion, bien qu'inférieure à la barrière de désorption, doit être suffisamment élevée) et peut ainsi réagir rapidement avec l'oxygène (immobile), dont le recouvrement est à présent à sa valeur de saturation : première source de production de CO_2 . Ainsi des sites sont maintenant vacants sur les arêtes, ce qui permet à l'oxygène de venir s'y adsorber et éventuellement réagir avec du CO : seconde source de production de CO_2 ; la

⁴⁷ En revanche ce type de modèle est probablement pertinent pour expliquer les expériences similaires de Bonzel et Ku sur Pt(110) [133].

vitesse de réaction augmente. Enfin, lorsqu'il n'y a plus de CO sur les arêtes, la réaction est terminée.

Les équations traduisant les étapes élémentaires du mécanisme précédent, pour $t \geq t_{\text{off}}$, sont les suivantes :



Les symboles « a » et « f » désignent respectivement les sites d'arêtes et de facettes. L'étape (1) représente la diffusion du CO d'un site a vers un site f. L'étape (2) correspond à la réaction élémentaire d'oxydation sur les facettes. L'étape (3) décrit l'adsorption de l'oxygène sur les arêtes. Nous avons supposé que, lorsqu'une molécule O_2 dissociait sur un site a, un atome d'oxygène s'adsorbait sur ce site, alors que l'autre atome s'adsorbait sur un site f voisin. Ce choix a été fait car le recouvrement total des arêtes est toujours très élevé, en regard du recouvrement des facettes, d'où une plus grande disponibilité de sites f. Enfin, l'étape (4) correspond à la réaction sur les arêtes.

De plus, dans ce modèle nous négligeons la désorption du CO et, considérant que la réaction sur les facettes est beaucoup plus rapide que la diffusion du CO d'un site f vers un site a, cette dernière est elle aussi négligée. Enfin, nous considérons que l'adsorption de l'oxygène sur les facettes n'est pas une étape limitante, c'est-à-dire que l'oxygène est toujours présent en quantité suffisante sur les facettes pour réagir avec le CO, donc l'étape élémentaire correspondante n'est pas représentée.

L'évolution temporelle des recouvrements de CO et d'oxygène sur les arêtes peut être décrite à l'aide des deux équations différentielles couplées suivantes, établies à partir des étapes élémentaires (1), (3) et (4) :

$$\frac{d\theta_{\text{CO}}^{\text{a}}}{dt} = -k_1 \theta_{\text{CO}}^{\text{a}} \theta_{\text{s}}^{\text{f}} - k_4 \theta_{\text{CO}}^{\text{a}} \theta_{\text{O}}^{\text{a}} \quad (4.22)$$

$$\frac{d\theta_{\text{O}}^{\text{a}}}{dt} = k_3 s_{\text{O}_2}^0 \theta_{\text{s}}^{\text{a}} \theta_{\text{s}}^{\text{f}} - k_4 \theta_{\text{CO}}^{\text{a}} \theta_{\text{O}}^{\text{a}} \quad (4.23)$$

où les fractions de sites vacants sur les arêtes et les facettes s'écrivent :

$$\theta_{\text{s}}^{\text{a}} = 1 - \theta_{\text{CO}}^{\text{a}} - \theta_{\text{O}}^{\text{a}} \quad (4.24)$$

$$\theta_{\text{s}}^{\text{f}} = 1 - \theta_{\text{CO}}^{\text{f}} - \theta_{\text{O}}^{\text{f}} \quad (4.25)$$

$s_{\text{O}_2}^0$ est le coefficient de collage initial de l'oxygène sur les arêtes, il a été pris égal à 1. Les conditions initiales sont :

$$\theta_{\text{CO}}^{\text{a}}(t = 0) = 1 \quad (4.26)$$

$$\theta_{\text{O}}^{\text{a}}(t = 0) = 0 \quad (4.27)$$

Le recouvrement en oxygène sur les facettes est supposé constant et égal à 0.25, comme sur les surfaces de monocristaux de Pd(111). Enfin on considère que la réaction sur les facettes est beaucoup plus rapide que la diffusion du CO d'un site a vers un site f. Cela se traduit par : $k_2 \gg k_1$, i.e. l'étape (1) limite l'étape (2). Cela a deux conséquences. D'une part, le recouvrement d'équilibre de CO sur les facettes est négligeable, donc :

$$\theta_{\text{s}}^{\text{f}} \approx \text{Cte} \approx 0.75 \quad (4.28)$$

D'autre part, les vitesses de l'étape (1) et de l'étape (2) sont égales, soit :

$$k_2 \theta_{\text{CO}}^{\text{f}} \theta_{\text{O}}^{\text{f}} \approx k_1 \theta_{\text{CO}}^{\text{a}} \theta_{\text{s}}^{\text{f}} \quad (4.29)$$

Or la vitesse de production de CO_2 s'écrit :

$$v_{\text{CO}_2} \equiv v_{\text{CO}_2}^{\text{f}} + v_{\text{CO}_2}^{\text{a}} = k_2 \theta_{\text{CO}}^{\text{f}} \theta_{\text{O}}^{\text{f}} + k_4 \theta_{\text{CO}}^{\text{a}} \theta_{\text{O}}^{\text{a}} \quad (4.30)$$

où $v_{\text{CO}_2}^{\text{f}}$ et $v_{\text{CO}_2}^{\text{a}}$ sont les vitesses de production de CO_2 sur les facettes et sur les arêtes, respectivement. Donc, d'après l'approximation (4.29), on obtient :

$$v_{\text{CO}_2} \approx k_1 \theta_{\text{CO}}^{\text{a}} \theta_{\text{s}}^{\text{f}} + k_4 \theta_{\text{CO}}^{\text{a}} \theta_{\text{O}}^{\text{a}} = - \frac{d\theta_{\text{CO}}^{\text{a}}}{dt} \quad (4.31)$$

Vu que $\theta_{\text{CO}}^{\text{f}}$ est constant (équ. (4.28)), le problème, régi par les équations (4.22), (4.23) et (4.31), ne porte plus que sur les recouvrements en adsorbats *sur les arêtes* des agrégats, ce qui facilite considérablement sa résolution.

Les constantes de vitesse associées aux étapes (1), (3) et (4) sont :

$$k_1 = v_1 \exp\left(\frac{-E_{\text{diff}}^{\text{COa} \rightarrow \text{f}}}{k_{\text{B}} T_{\text{s}}}\right) \quad (4.32)$$

$$k_3 = \frac{p_{\text{O}_2}}{n_{\text{Pd}} \sqrt{2\pi m_{\text{O}_2} k_{\text{B}} T_{\text{O}_2}}} \quad (4.33)$$

$$k_4 = v_4 \exp\left(\frac{-E_{\text{LH}}^{\text{a}}}{k_{\text{B}} T_{\text{s}}}\right) \quad (4.34)$$

Les notations sont analogues à celles utilisées dans le modèle précédent. Nous avons intégré numériquement les équations (4.22) et (4.23). Pour limiter la procédure d'ajustement numérique (ajustement « manuel », par tâtonnements), les facteurs de fréquence v_1 et v_4 , respectivement associés aux étapes (1) et (4), ont été pris égaux à $1 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$.

La figure 4.14 montre les vitesses calculées, issues du meilleur ajustement avec les données expérimentales. La comparaison avec la figure 4.7 montre que le modèle reproduit

bien l'évolution de la vitesse de réaction avec T_s et p_{O_2} , au moins qualitativement. Cependant on observe que ces meilleurs ajustements sont obtenus pour des pressions d'oxygène très supérieures aux pressions expérimentales. Ce désaccord est dû à l'extrême simplicité du modèle, notamment par le fait que nous n'avons pas pris en compte la cinétique d'adsorption de l'oxygène sur les facettes, supposant un recouvrement d'oxygène constant.

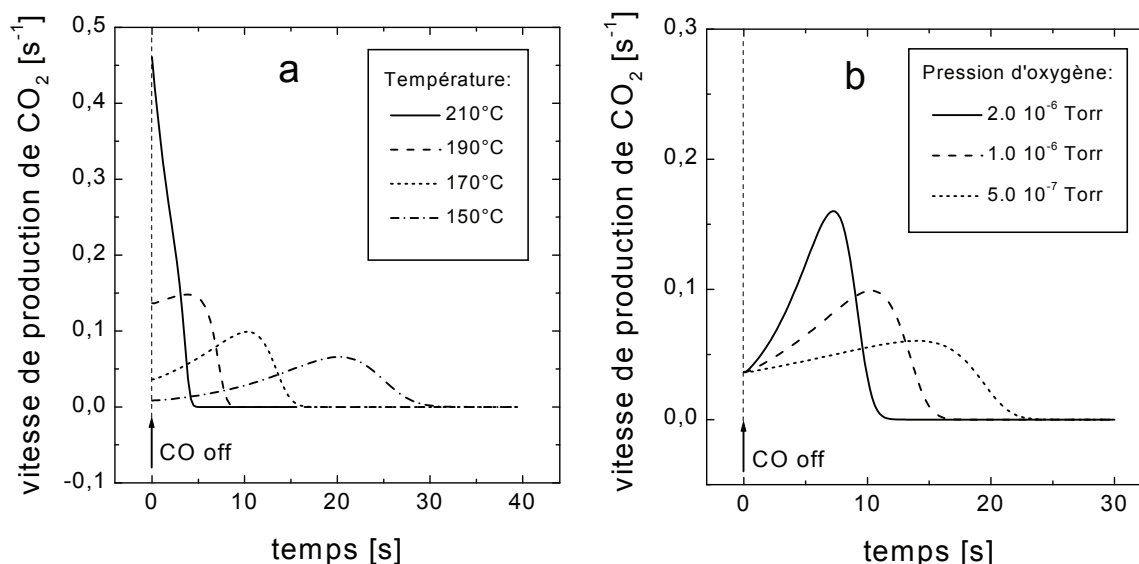


figure 4.14 : Vitesses calculées de production de CO₂ en fonction du temps, après fermeture du jet de CO. (a) Plusieurs températures, pression d'oxygène fixe : $p_{O_2} = 1.0 \times 10^{-6}$ Torr. (b) Plusieurs pressions d'oxygène, température fixe : $T_s = 170^\circ\text{C}$.

En revanche, l'évolution de l'abscisse Δt_{\max} du maximum du pic de CO₂ avec la température est bien décrite par le modèle. On peut donc s'intéresser aux valeurs des énergies d'activation obtenues à l'aide de l'ajustement numérique. La barrière de réaction sur les arêtes est de : $E_{LH}^a = 23.0 \pm 0.5$ kcal/mol. Sur Pd(111), E_{LH} vaut 25 kcal/mol à faible recouvrement et décroît jusqu'à 14 kcal/mol à fort recouvrement [101]. Sur les arêtes, le recouvrement est élevé, mais l'on s'attend à ce que la réaction soit plus lente du fait des fortes énergies d'adsorption sur ces sites. Donc la valeur obtenue semble raisonnable. Plus étonnante est la valeur obtenue pour la barrière de diffusion d'une arête vers une facette : $E_{\text{diff}}^{a \rightarrow f} = 27.0 \pm 0.5$ kcal/mol. Cette valeur est largement supérieure aux valeurs mesurées [134,135,136] et calculées [137] sur les surfaces étendues de palladium, comprises entre 4 et 14 kcal/mol. Cependant il faut tenir compte du fait que les molécules de CO sont plus fortement adsorbées sur les arêtes que sur les facettes, ce qui implique une augmentation de l'énergie de diffusion. Ainsi, si l'on estime à 9 kcal/mol l'énergie de diffusion sur les facettes, à 32 kcal/mol l'énergie d'adsorption sur les facettes, et à au moins 39 kcal/mol l'énergie d'adsorption sur les arêtes, on obtient $E_{\text{diff}}^{a \rightarrow f} \geq 16$ kcal/mol ($= 39 - 32 + 9$). De plus, l'existence d'un effet Schwoebel (voir par exemple les références [138,139,140]) sur l'arête augmenterait encore cette valeur, même si l'on est encore loin de la valeur trouvée par le calcul. Il est probable que la valeur 27 kcal/mol corresponde en fait à un « mélange » entre la diffusion $a \rightarrow f$ et la désorption du CO

depuis les arêtes. En effet, cette dernière a été négligée dans le modèle mais n'est pas totalement nulle, comme on peut le voir sur la figure 4.10 (observer la légère « queue de désorption » du CO à $t-t_{\text{off}} > 3$ s).

De plus, l'aire du deuxième pic de CO_2 , qui est égale (dans le cadre du modèle) au nombre de molécules de CO adsorbées sur les arêtes à $t=t_{\text{off}}$, ne varie pas avec la température puisque l'on a choisi : $\theta_{\text{CO}}(t=0)=1 \forall T_s$. Pour tenir compte de la variation d'aire observée expérimentalement, il faudrait prendre un recouvrement initial en CO de moins en moins élevé au fur et à mesure que T_s augmente.

Encore une fois, notre propos n'était pas d'ajuster quantitativement les données (objectif difficile à atteindre vu le type de simulation utilisé, comparativement à la complexité des processus de surface), mais de proposer une explication phénoménologique à l'apparition du deuxième pic de CO_2 .

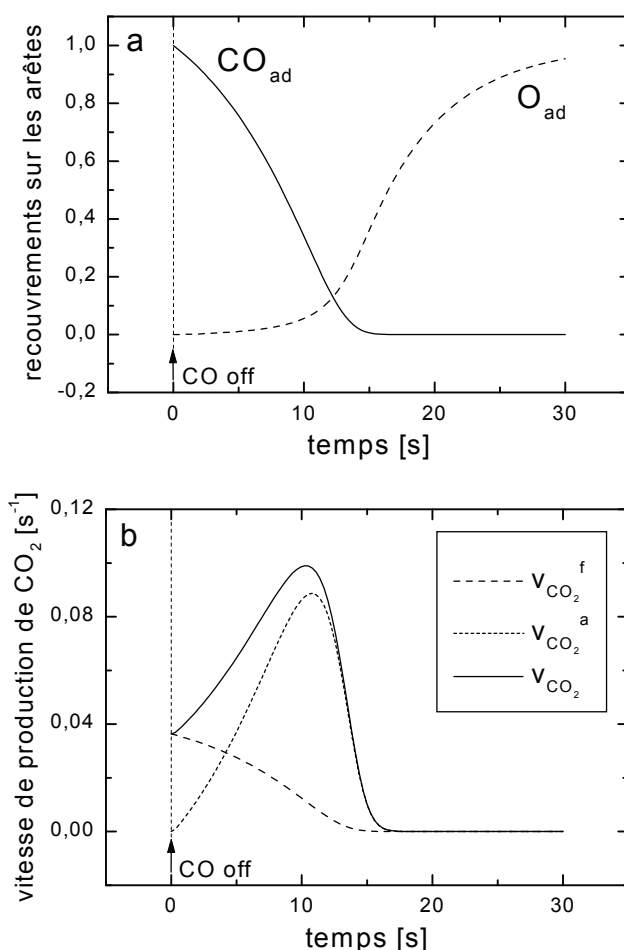


figure 4.15 : Recouvrements en CO_{ad} et en O_{ad} sur les arêtes (a) et vitesse de production de CO_2 (b) calculés en fonction du temps pour $T_s=170^\circ\text{C}$ et $p_{\text{O}_2}=1.0\times 10^{-6}$ Torr. On a représenté les deux composantes de v_{CO_2} (c.f. équation (4.30)).

Pour finir, nous montrons l'évolution temporelle des recouvrements en CO et en oxygène sur les arêtes, ainsi que les composantes de la vitesse de production de CO_2 : figure 4.15. La décomposition de la vitesse de réaction permet de s'assurer que c'est la *réaction sur les arêtes*

qui permet une augmentation de la vitesse de réaction, donnant lieu à un pic de CO_2 (forme « en cloche » de v_{CO_2} ^a sur la figure 4.15(b)).

Il est à présent possible d'expliquer qualitativement la variation du TON stationnaire de production de CO_2 en fonction de la taille des agrégats (figure 4 de la réf. [27] et figure 4.4). A basse température ($T_s \leq 180^\circ\text{C}$), les arêtes des agrégats sont saturées par le CO, et la réaction n'a lieu que sur les facettes, ce qui explique une réactivité légèrement plus faible des petits agrégats. En revanche, au voisinage du maximum d'activité catalytique ($T_s \approx 230^\circ\text{C}$), la réaction a lieu aussi bien sur les arêtes que sur les facettes, mais comme le recouvrement en CO est plus élevé sur les arêtes, globalement la vitesse de la réaction est plus élevée sur les petits agrégats.

Conclusion sur les deux modèles

L'apparition d'un pic de CO_2 à basse température après fermeture du jet de CO, qui peut étonner de prime abord, s'explique en fait très bien à l'aide de deux idées simples :

(a) Juste avant la fermeture du jet de CO, le recouvrement en CO doit être élevé, de façon à bloquer partiellement (modèle 1) ou totalement (sur les arêtes, modèle 2) l'adsorption d'oxygène. C'est la suppression de ce blocage qui va permettre une production de CO_2 après fermeture du jet, grâce à une diminution du recouvrement de CO au profit de l'oxygène.

(b) La durée du pic de CO_2 est contrôlée par la barrière énergétique de désorption du CO (modèle 1) et/ou de diffusion du CO (depuis les arêtes vers les facettes, modèle 2). La désorption, bien que présente, ne peut expliquer à elle-seule les observations expérimentales, d'où la nécessité de la diffusion, et donc de l'existence de plusieurs types de sites pour permettre la diffusion inter-sites. Les sites fortement liants sont attribués aux arêtes des agrégats, dont la proportion s'accroît sur les agrégats de petite taille. L'aire du pic de CO_2 étant proportionnelle au nombre de molécules de CO fortement adsorbées, celle-ci est plus importante sur les petits agrégats.

On voit donc qu'un modèle qui se voudrait réaliste et quantitatif serait une combinaison des deux modèles précédents. Nous avons préféré minimiser le nombre de paramètres, en introduisant dans le calcul uniquement les étapes strictement nécessaires à l'explication qualitative du phénomène observé.

4.3.2 Dosage de couches adsorbées d'oxygène par un jet de CO

Article correspondant à ce paragraphe : référence [103], « Reaction between CO and a pre-adsorbed oxygen layer on supported palladium clusters ».

4.3.2.1 Expériences

Les expériences décrites au paragraphe précédent consistent en l'envoi simultané des deux gaz réactifs sur l'échantillon de Pd/MgO. Plusieurs minutes avant l'exposition au jet de CO, une pression fixe d'oxygène est instaurée, ce qui implique qu'à $t=0$ (ouverture du jet), la

surface des agrégats est saturée en oxygène. Dans les secondes qui suivent l'ouverture du jet de CO, on assiste à une cinétique transitoire de production de CO₂ : selon la valeur de la pression d'oxygène, la vitesse v_{CO_2} passera ou non par un maximum avant d'atteindre sa valeur stationnaire $v_{\text{CO}_2}^{\text{sta}}$ (voir figure 4.6). Mais dans les deux cas, à partir de $t=0$, la vitesse augmente brusquement puis lentement avec le temps, jusqu'à atteindre un maximum $v_{\text{CO}_2}^{\text{max}}$. De plus, la valeur de $v_{\text{CO}_2}^{\text{max}} - v_{\text{CO}_2}(t=0)$ augmente avec la température (comparer, sur la figure 4.5, le signal à 270°C aux signaux acquis à des températures inférieures). Cette forme particulière du pic initial de CO₂ (dans le cas où $p_{\text{O}_2}=5.0 \times 10^{-8}$ Torr), et son évolution avec la température, qui ont été observées sur tous les échantillons étudiés, ne sont pas reproduites par la simulation du paragraphe 4.3.1.2 (voir figure 4.12).

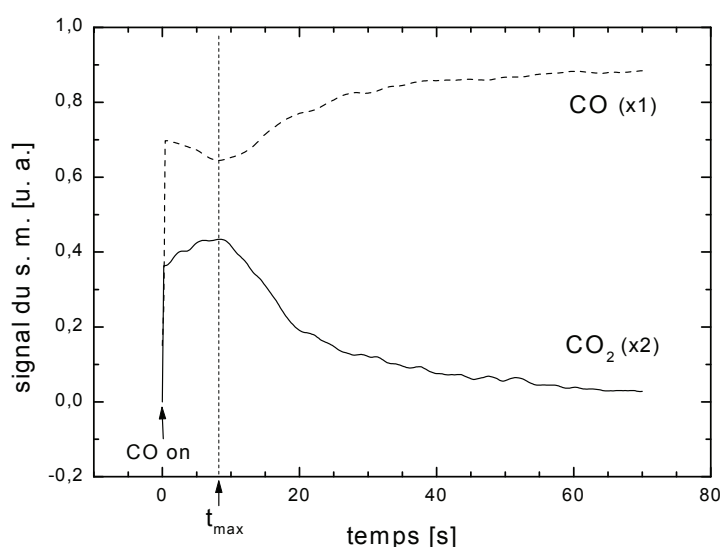


figure 4.16 : Exemples de signaux de CO₂ et de CO, acquis lors du dosage, par du CO, d'une monocouche d'oxygène adsorbé, sur un échantillon de caractéristiques : $d=15.2$ nm, $n_s=1.2 \times 10^{11}$ cm⁻², $A_c=22\%$, à la température $T_s=232^\circ\text{C}$. On définit t_{max} comme l'instant où le pic de CO₂ est maximal. La durée de l'impulsion de CO est supérieure à 70 s.

Afin de mieux comprendre le mécanisme réactionnel mis en jeu lors de cette période transitoire, nous avons réalisé des expériences où nous nous affranchissons du paramètre « pression d'oxygène ». Le but était de réaliser des expériences plus simples, qui permettraient une modélisation plus aisée⁴⁸, tout en conservant la cinétique transitoire initiale, correspondant à un recouvrement en oxygène très élevé. Les expériences de « dosage » se déroulent comme suit. Avant ouverture du jet de CO, l'échantillon est soumis à une exposition d'oxygène précise : $p_{\text{O}_2}=1.0 \times 10^{-7}$ Torr pendant 5 min, soit 30 Langmuir. Une telle exposition assure une saturation en oxygène de la surface des agrégats.⁴⁹ L'oxygène gazeux est ensuite évacué par pompage, jusqu'à ce que la pression totale redevienne inférieure à

⁴⁸ Des simulations d'expériences de « dosage » de l'oxygène par le CO ont été réalisées sur des surfaces aussi diverses que Ag(110) [141,142] (à basse température), Ir(110) [143], Pd polycristallin [144].

⁴⁹ En effet, des expositions d'oxygène plus importantes n'aboutissent pas, par dosage, à une plus grande production de CO₂.

1×10^{-9} Torr. Ensuite on envoie une impulsion de CO sur l'échantillon et l'on détecte simultanément le CO_2 émis (et éventuellement le CO réémis). La durée de l'impulsion de CO doit être suffisante pour que tout l'oxygène initialement présent soit consommé. Un exemple d'expérience est représenté figure 4.16.

Le signal de CO_2 a la même allure générale que les signaux acquis en présence d'une pression d'oxygène non nulle (figure 4.5), sauf que dans le cas présent il finit par s'annuler, au lieu de tendre vers une valeur stationnaire. A l'instant d'ouverture du jet, la vitesse de production de CO_2 augmente instantanément à une valeur $v_{\text{CO}_2}(t=0^+)$, puis augmente lentement et atteint son maximum $v_{\text{CO}_2}^{\text{max}}$ lorsque $t=t_{\text{max}}$. Ensuite la vitesse décroît, de plus en plus lentement, vers zéro. De façon logique, le signal de CO réémis, qui correspond au CO ne réagissant pas (i.e. le CO réfléchi ou désorbé), suit une évolution exactement inverse de celle du signal de CO_2 .

On peut à présent se demander si la cinétique de consommation d'oxygène par le CO dépend de la taille des agrégats de palladium. La figure 4.17 montre que les cinétiques de réaction ainsi que les activités catalytiques correspondant à des agrégats de tailles moyennes 13 et 4 nm sont similaires, et ceci quelle que soit la température de la surface (ici 210°C et 310°C). Notons que les signaux de CO_2 ont été convertis en TON, ce qui permet une comparaison absolue des vitesses de réaction. Des formes similaires de $v_{\text{CO}_2}(t)$ sont obtenues sur les autres échantillons étudiés.

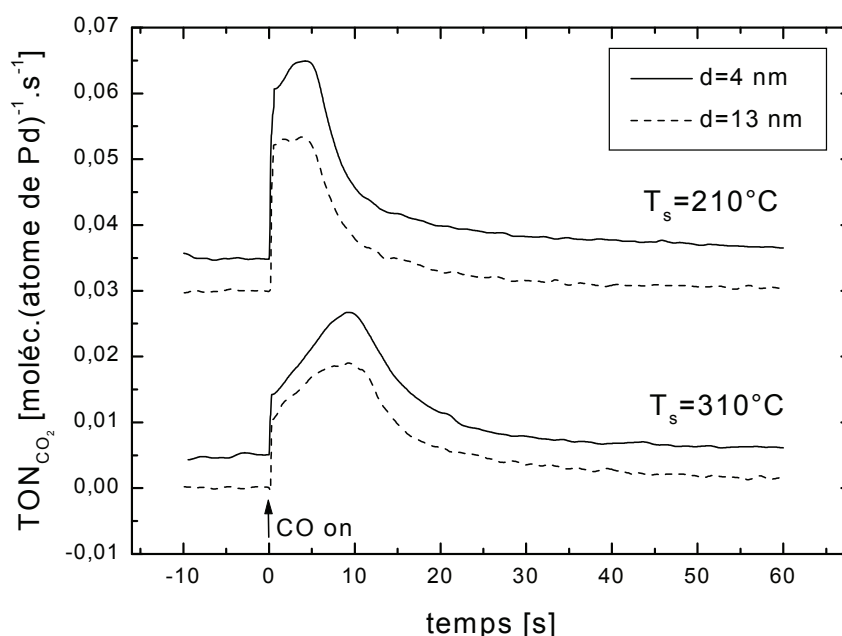


figure 4.17 : *Turnover numbers* de production de CO_2 en fonction du temps pour deux types de catalyseurs (caractéristiques : $d=13$ nm, $n_s=1.5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$, $A_c=20\%$ et $d=4.1$ nm, $n_s=1.4 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$, $A_c=20\%$) à deux températures distinctes ($T_s=210^\circ\text{C}$ et $T_s=310^\circ\text{C}$).

Sachant que chaque molécule de CO_2 provient d'un atome d'oxygène initialement adsorbé sur le catalyseur, le calcul de l'aire des signaux des CO_2 (égale, à une constante de

calibrage près, au nombre total de molécules de CO₂ produites), donne accès au nombre d'atomes d'oxygène initialement adsorbés. Les courbes étant exprimées en TON, leur intégration fournit directement le recouvrement initial en oxygène $\theta_O(t=0)$. Cependant, l'incertitude sur sa valeur est assez élevée, connaissant les erreurs possibles sur la constante de calibrage du signal de CO₂ (voir paragraphe 1.3.3) et l'aire de Pd exposée (voir paragraphe 1.4.2.2). On estime la valeur du recouvrement maximal en oxygène à :

$$\theta_O^{\max} = 0.40 \pm 0.08 \quad (4.35)$$

On a obtenu la même valeur pour plusieurs tailles d'agrégats. A titre de comparaison, Stara *et al.* obtiennent $\theta_O^{\max} \approx 0.6$ à température ambiante et $\theta_O^{\max} \approx 0.4$ à 160°C sur Pd/ α -Al₂O₃ [125].⁵⁰ Sur Pd/SiO₂, Voogt a obtenu : $\theta_O^{\max} \approx 0.5$ [145]. Ces valeurs sont supérieures à la valeur de 0.25 mesurée sur Pd(111) [131]. En revanche, la valeur $\theta_O^{\max} = 0.5$ est obtenue sur Pd(100) [146,147] et Pd(110) [148,149]. Notre résultat est donc en bon accord avec les données de la littérature, y compris avec celles issues des études sur monocristaux, compte tenu du fait que nos agrégats sont essentiellement constitués de facettes (111), (100) et (110).

En conclusion, le recouvrement maximal en oxygène et la cinétique de réaction étant quasi indépendants du type de catalyseur, nous allons considérer que, dans la gamme de tailles [4-15 nm], il n'existe pas d'effet de taille sur l'adsorption d'oxygène et sur la consommation, par le CO, d'une monocouche d'oxygène adsorbé (régime de fort recouvrement en oxygène). Cela permet de supposer que la spécificité des agrégats, par rapport à la surface compacte Pd(111), réside ici dans les différentes facettes qui les constituent, les facettes les plus « ouvertes » ((100) et (110)) chimisorbant davantage d'oxygène. Nous verrons que la cinétique observée est effectivement liée à la grande quantité d'oxygène adsorbé.⁵¹

Intéressons-nous à présent à l'évolution de la cinétique de réaction avec la température du catalyseur. Sur la figure 4.18, on a représenté la vitesse (exprimée en TON) de formation de CO₂ en fonction du temps pour trois températures, sur des agrégats supportés de taille moyenne 4 nm.

Lorsque la température augmente, le pic de CO₂ s'élargit et son intensité $v_{CO_2}^{\max}$ diminue. L'abscisse du maximum, t_{\max} , augmente avec la température. En effet la période transitoire d'augmentation (quasi linéaire) de la vitesse avec le temps, que nous nommerons « période d'inhibition », devient de plus en plus longue lorsque la température augmente. La différence entre la vitesse maximale et la vitesse initiale, $v_{CO_2}^{\max} - v_{CO_2}(t=0^+)$, croît elle-aussi avec la température.⁵² Ainsi, à 310°C, le TON passe de 0.009 à 0.022 s⁻¹ entre $t=0$ et $t=9$ s. Ensuite, pour $t > t_{\max}$, la vitesse décroît exponentiellement.

⁵⁰ Précisons que dans la gamme de températures où nous avons travaillé (120-400°C), nous n'avons pas observé de variation significative de l'aire des signaux de CO₂ avec la température. Nous considérons donc que le recouvrement d'oxygène à saturation est indépendant de la température.

⁵¹ Le recouvrement maximal en oxygène a été pris égal à 0.25, et non à 0.4, dans la modélisation du paragraphe 4.3.1.2. Mais cette différence n'a que très peu d'influence sur le résultat de la simulation.

⁵² On retrouve le comportement observé lors des expériences à pression d'oxygène non nulle.

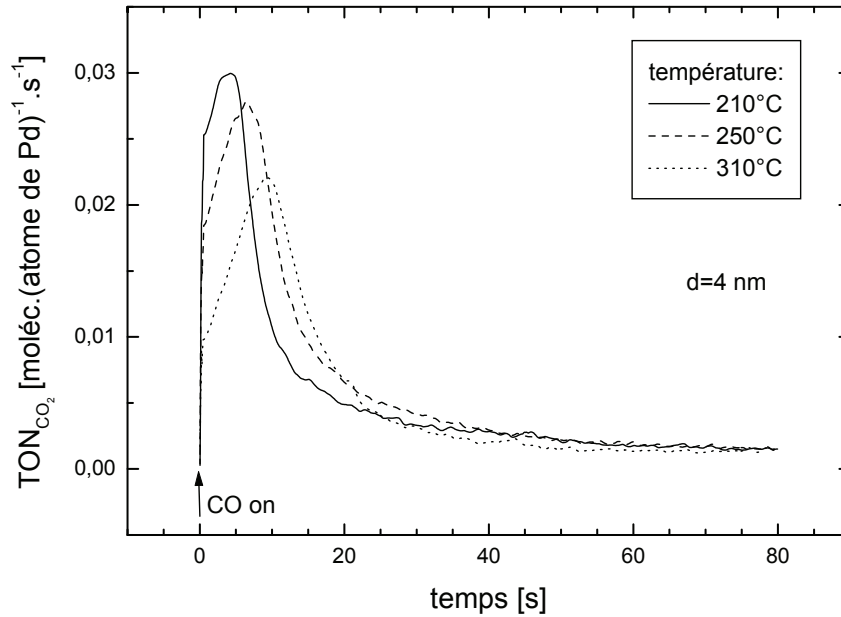


figure 4.18 : *Turnover number* de production de CO_2 en fonction du temps, à différentes températures, pour un catalyseur de caractéristiques : $d=4.1 \text{ nm}$, $n_s=1.4 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$, $A_c=20\%$.

Le fait que la probabilité initiale de réaction du CO ne soit pas maximale est étonnant. Cela signifie qu'au-delà d'un certain recouvrement en oxygène, le CO réagit de moins en moins vite. Afin de mieux comprendre ce phénomène, nous allons déterminer les concentrations en adsorbats lors de la réaction. L'évolution du recouvrement en oxygène s'écrit tout simplement :

$$\frac{d\theta_o}{dt}(t) = -\text{TON}_{\text{CO}_2}(t) \quad (4.36)$$

Autrement dit, tout ce qui peut arriver à un adatome d'oxygène est de réagir avec du CO pour former du CO_2 , puisque, rappelons-le, l'oxygène ne désorbe pas aux températures où nous travaillons. L'intégration de l'équation précédente donne :

$$\theta_o(t) = \theta_o^{\max} - \int_0^t \text{TON}_{\text{CO}_2}(t) dt \quad (4.37)$$

Il est donc aisé de connaître l'évolution temporelle du recouvrement en oxygène à partir de courbes telles que celles de la figure 4.18. D'autre part, le nombre N_{CO} de molécules de CO adsorbées sur l'échantillon, par unité de surface de l'échantillon, s'obtient grâce au bilan suivant :

$$\frac{dN_{\text{CO}}}{dt}(t) = F_{\text{CO}}^{\text{inc}} - F_{\text{CO}}^{\text{réém}}(t) - v_{\text{CO}_2}(t) \quad (4.38)$$

On en déduit, pour le recouvrement :

$$\frac{d\theta_{\text{CO}}}{dt}(t) = \frac{F_{\text{CO}}^{\text{inc}} - F_{\text{CO}}^{\text{réém}}(t)}{n_{\text{Pd}} A_{\text{Pd}}^{\text{exp}}} - \text{TON}_{\text{CO}_2}(t) \quad (4.39)$$

n_{Pd} est la densité surfacique d'atomes de Pd. A_{Pd}^{exp} est l'aire de Pd exposée, divisée par l'aire de l'échantillon. Le flux de CO réémis $F_{CO}^{réém}$ est égal, à une constante de calibrage près, au signal de CO détecté (c.f. figure 4.16). L'intégration de l'équation (4.39) donne, de façon évidente :

$$\theta_{CO}(t) = \frac{1}{n_{Pd} A_{Pd}^{exp}} \left(F_{CO}^{inc} t - \int_0^t F_{CO}^{réém}(t) dt \right) - \int_0^t TON_{CO_2}(t) dt \quad (4.40)$$

Les expressions (4.37) et (4.40) permettent, à partir de signaux de CO_2 et de CO tels que ceux de la figure 4.16, d'obtenir l'évolution temporelle des recouvrements en réactifs, représentée figure 4.19.

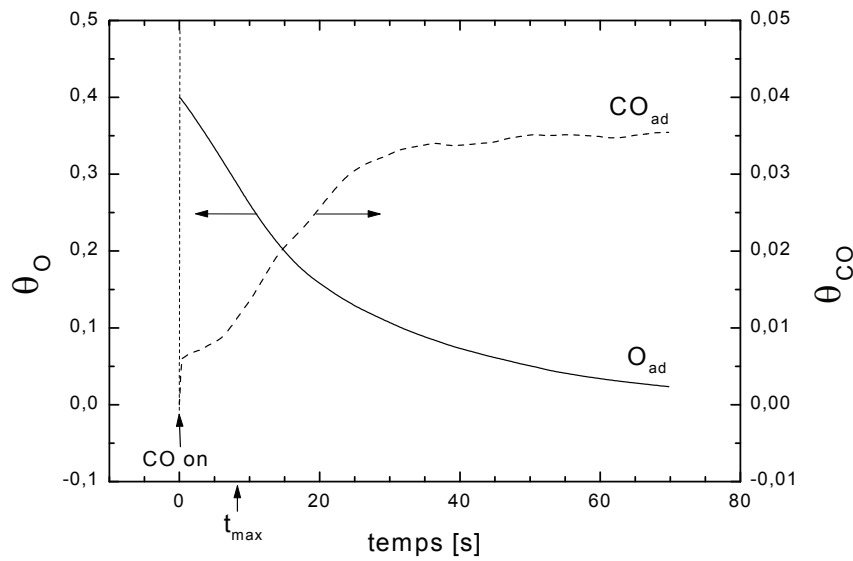


figure 4.19 : Recouvrements en oxygène et en CO en fonction du temps. Ces courbes sont calculées à partir des signaux expérimentaux de la figure 4.16 (conditions de l'expérience : $T_s=232^\circ C$, $d=15.2$ nm, $n_s=1.2 \times 10^{11}$ cm $^{-2}$, $A_c=22\%$). L'instant t_{max} correspond au maximum de réactivité. Noter l'utilisation d'échelles verticales distinctes pour l'oxygène (axe de gauche) et le CO (axe de droite).

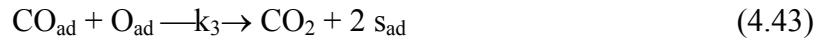
A $t=0^+$, θ_{CO} augmente instantanément puis, pour $0 < t < t_{max}$, θ_{CO} augmente linéairement. Durant cette période d'inhibition, à $T_s=232^\circ C$, on a : $\theta_{CO} \approx 0.01$ alors que $\theta_O \approx 0.3$. Il est donc clair que, lors de cette période de fort recouvrement en oxygène, la réaction est limitée par l'adsorption du CO. A l'augmentation linéaire de θ_{CO} correspond donc une augmentation linéaire de v_{CO_2} (voir figure 4.16). Ensuite, pour $t > t_{max}$, θ_{CO} augmente plus rapidement alors que θ_O diminue : à présent, et jusqu'à la fin de l'expérience, c'est le recouvrement en oxygène qui impose la cinétique : $v_{CO_2}(t)$ suit la même évolution que $\theta_O(t)$.

Nous venons donc de confirmer le résultat suivant : au-delà d'un certain recouvrement en oxygène, la vitesse d'adsorption du CO chute (en « remontant le temps », c.f. la diminution de la pente de $\theta_{CO}(t)$ à $t \approx t_{max}$ sur la figure 4.19), ce qui a pour effet de faire diminuer la vitesse de réaction. Cette diminution, à haute température, de la vitesse de production de CO_2 lorsque le recouvrement en oxygène augmente, a déjà été observée par Ertl *et al.* sur Pt(111) [106],

mais pas sur Pd(111) [101]. D'autre part, Eriksson et Ekedahl observent un phénomène identique sur un polycristal de palladium (pourtant supposé être essentiellement composé de facettes (111)) [144]. La modélisation de nos expériences devrait nous permettre d'y voir plus clair.

4.3.2.2 Modélisation

Comme au paragraphe 4.3.1.2, nous considérons une surface homogène (par ex. : Pd(111)), sur laquelle les adsorbats (CO_{ad} et O_{ad}) sont distribués aléatoirement. Puisqu'on n'a pas à considérer l'adsorption d'oxygène, les étapes élémentaires de la réaction se résument maintenant à :



Les équations (4.10) et (4.11), adaptées au problème présent, deviennent :

$$\frac{d\theta_{\text{CO}}}{dt} = k_1 s_{\text{CO}}^0 \left(1 - \frac{\theta_{\text{CO}}}{\theta_{\text{CO}}^{\text{max}}} \right) - k_2 \theta_{\text{CO}} - k_3 \theta_{\text{CO}} \theta_{\text{O}} \quad (4.44)$$

$$\frac{d\theta_{\text{O}}}{dt} = -k_3 \theta_{\text{CO}} \theta_{\text{O}} \quad (4.45)$$

avec, pour conditions initiales :

$$\theta_{\text{CO}}(t=0) = 0 \quad (4.46)$$

$$\theta_{\text{O}}(t=0) = \theta_{\text{O}}^{\text{max}} \quad (4.47)$$

Les constantes de vitesse associées aux étapes (1), (2) et (3) s'écrivent respectivement :

$$k_1 = \frac{F_{\text{CO}}^{\text{inc}}}{n_{\text{Pd}}} \quad (4.48)$$

$$k_2 = v_2 \exp\left(\frac{-E_{\text{dés}}^{\text{CO}}}{k_{\text{B}} T_{\text{s}}}\right) \quad (4.49)$$

$$k_3 = v_3 \exp\left(\frac{-E_{\text{LH}}}{k_{\text{B}} T_{\text{s}}}\right) \quad (4.50)$$

Rappelons enfin que la vitesse de production de CO_2 (égale au TON, puisque les constantes de vitesse sont exprimées en s^{-1} et que l'on travaille sur une surface continue de palladium) s'écrit :

$$v_{\text{CO}_2} = k_3 \theta_{\text{CO}} \theta_{\text{O}} \quad (4.51)$$

Comme au paragraphe 4.3.1.2, notre ambition n'est pas de reproduire quantitativement les résultats expérimentaux, mais de retrouver les bonnes tendances du comportement de la vitesse de réaction avec la température. Aussi allons-nous partir des mêmes valeurs numériques, pour la plupart issues de la littérature concernant le Pd(111). Ces valeurs sont regroupées dans le tableau suivant :

Paramètre	Valeur	Unité	Référence
$\theta_{\text{CO}}^{\text{max}}$	0.5	—	[131]
$\theta_{\text{O}}^{\text{max}}$	0.4	—	présent travail
s_{CO}^0	0.96	—	[130]
$E_{\text{dés}}^{\text{CO}}$	32	kcal/mol	
v_2	2.5×10^{14}	s^{-1}	
E_{LH}	25	kcal/mol	[101]
v_3	1.6×10^{12}	s^{-1}	

tableau 4.1 : Valeurs des paramètres utilisées dans la modélisation des expériences de dosage d'une monocouche adsorbée d'oxygène par du CO. La valeur de $\theta_{\text{O}}^{\text{max}}$ provient de nos mesures (éq. (4.35)). Les autres valeurs proviennent de la littérature.

Le résultat du calcul de la vitesse de réaction, à plusieurs températures, est représenté figure 4.20. La comparaison avec la figure 4.18 montre que la cinétique de réaction expérimentale n'est absolument pas reproduite par le calcul. Le principal problème, sur les courbes calculées, est l'absence d'augmentation de la vitesse de réaction lors des premières secondes d'exposition au CO. Nous avons vu que ce phénomène provenait de la diminution de la vitesse d'adsorption du CO à très fort recouvrement en oxygène. Or on n'en a pas tenu compte dans l'équation (4.44), en exprimant le coefficient de collage du CO sur le palladium par :

$$s_{\text{CO}} = s_{\text{CO}}^0 \left(1 - \frac{\theta_{\text{CO}}}{\theta_{\text{CO}}^{\text{max}}} \right) \quad (4.52)$$

Cette expression, valable à des recouvrements modérés en oxygène, doit être corrigée pour tenir compte : (a) de l'existence d'une période d'inhibition, (b) de l'augmentation de la durée de cette période lorsque la température augmente. Sur Pt(111), la décroissance du coefficient de collage du CO à fort recouvrement en oxygène, a été expliquée par la capture des molécules de CO incidentes sur la monocouche d'oxygène adsorbé [106]. Depuis cet état physisorbé faiblement lié (appelé « état précurseur » de la chimisorption), la molécule peut se désorber ou se chimisorber (et réagir avec une probabilité proche de 1). Lorsque le recouvrement en oxygène diminue, le coefficient de collage du CO tend vers sa valeur sur une surface de Pt vierge. Cette explication semble raisonnable dans notre cas, vu qu'elle est aussi compatible avec le point (b) : lorsque la température augmente, le CO a davantage tendance à

se désorber depuis son état précurseur, ce qui a pour effet de diminuer d'autant plus son coefficient de collage ; la durée nécessaire pour atteindre une vitesse de réaction optimale est donc rallongée.

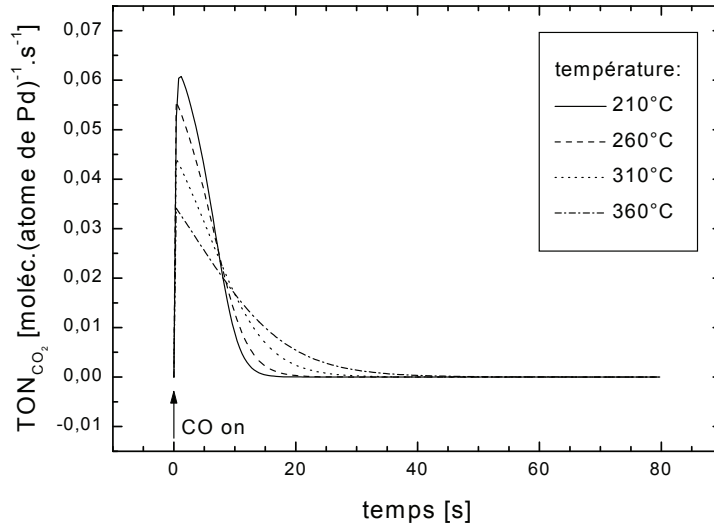


figure 4.20 : *Turnover number* de production de CO₂ en fonction du temps, calculé à différentes températures.

On tient compte de cet état précurseur associé à la chimisorption du CO en écrivant que le coefficient de collage dépend du recouvrement en oxygène, et que cette dépendance est elle-même fonction de la température⁵³ :

$$s_{\text{CO}} = s_{\text{CO}}^0 \left(1 - \frac{\theta_{\text{CO}}}{\theta_{\text{CO}}^{\text{max}}} - v_{\text{app}} \exp\left(\frac{-E_{\text{app}}}{k_B T_s}\right) \frac{\theta_{\text{O}}}{\theta_{\text{O}}^{\text{max}}} \right) \quad (4.53)$$

v_{app} et E_{app} sont respectivement le facteur pré-exponentiel et l'énergie d'activation apparente associés au processus de désorption du précurseur. Il s'agit d'une expression approximée, qui rend compte à la fois de la cinétique de chimisorption depuis l'état précurseur, et de la désorption depuis cet état, d'où le terme d'« énergie de désorption apparente ». Eriksson et Ekedahl ont utilisé une expression similaire pour expliquer leurs expériences sur palladium polycristallin [144]. En prenant les mêmes valeurs qu'eux pour v_{app} et E_{app} ($v_{\text{app}}=11$ et $E_{\text{app}}=3.2$ kcal/mol), et en résolvant à nouveau le système formé par les équations (4.44) et (4.45), mais avec la nouvelle expression du coefficient de collage (4.53), nous obtenons l'évolution de $v_{\text{CO}_2}(t)$ avec la température : figure 4.21.

Le résultat est tout à fait satisfaisant. Comparativement à la figure 4.18, toutes les tendances qualitatives sont bien reproduites : la diminution de $v_{\text{CO}_2}(t=0^+)$ et de $v_{\text{CO}_2}^{\text{max}}$ avec la température, ainsi que l'augmentation de t_{max} et de $v_{\text{CO}_2}^{\text{max}} - v_{\text{CO}_2}(t=0^+)$ avec la température. Dès que $T_s \geq 260^\circ\text{C}$, on visualise bien l'augmentation linéaire de $v_{\text{CO}_2}(t)$.

⁵³ Une expression de s_{CO} en $1 - \theta_{\text{CO}} - \theta_{\text{O}}$ ne convient pas davantage que l'expression (4.52), car elle ne permet pas non plus de reproduire : (a) la forme de $v_{\text{CO}_2}(t)$ (période d'inhibition) ; (b) l'augmentation de $v_{\text{CO}_2}^{\text{max}} - v_{\text{CO}_2}(t=0^+)$ avec la température.

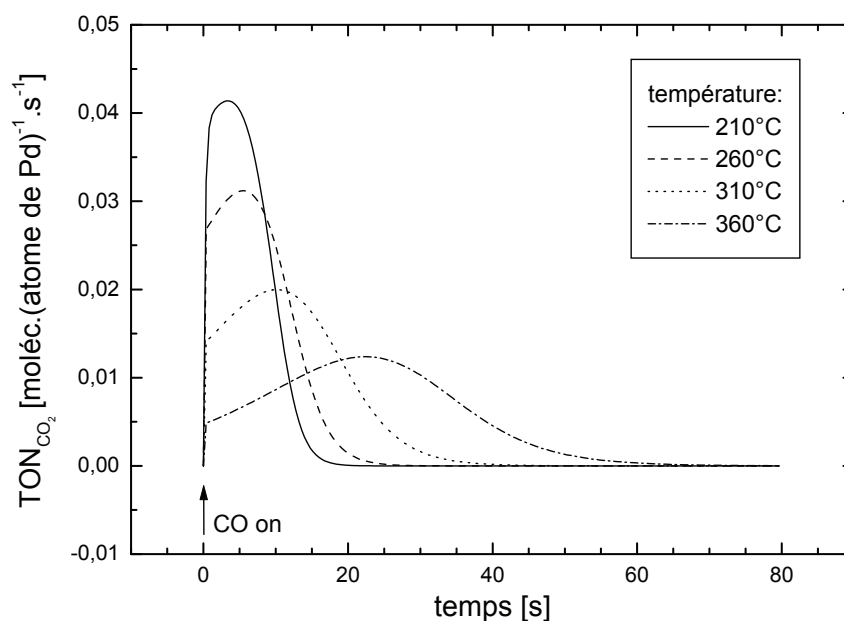


figure 4.21 : *Turnover number* de production de CO_2 en fonction du temps, calculé pour différentes températures. Contrairement au cas de la figure 4.20, la vitesse d'adsorption du CO a ici été rendue dépendante du recouvrement en oxygène et de la température.

Quelques désaccords subsistent cependant : expérimentalement, le maximum de la vitesse est plus abrupt, et surtout la décroissance de $v_{\text{CO}_2}(t)$ pour $t > t_{\text{max}}$ (à basse température) est moins rapide que celle qui a été calculée. De ce fait, la vitesse maximale calculée, $v_{\text{CO}_2}^{\text{max}}$, varie plus rapidement avec la température. Ces divergences sont minimales au vu de la simplicité du modèle et de l'absence d'ajustement numérique. Pour plus de réalisme, il serait notamment souhaitable de tenir compte de la diminution des énergies d'activation ($E_{\text{des}}^{\text{CO}}$ et E_{LH}) avec les recouvrements. Cependant, en l'absence de mesures précises sur l'énergétique de notre système, il n'est pas souhaitable d'insérer de nouveaux paramètres dans le modèle. De plus, l'utilisation de lois de variation des énergies d'activation issues de la littérature est sujette à caution, vu que les facteurs de fréquence varient eux-aussi avec les recouvrements en adsorbats, et ce dernier point est très peu documenté. Pour des raisons similaires, il serait hasardeux d'introduire des mécanismes réactionnels plus complexes, faisant intervenir la structure des agrégats et/ou des adsorbats : plusieurs types de sites d'adsorption pour le CO et/ou l'oxygène, diffusion d'oxygène sous la surface, réaction du CO autour d'îlots d'oxygène, etc.

Pour finir, l'évolution temporelle des recouvrements en adsorbats et la vitesse de réaction correspondante sont représentées, pour $T_s = 310^\circ\text{C}$, sur la figure 4.22. On peut aussi y observer la différence entre les résultats obtenus, selon que le coefficient de collage du CO sur le palladium dépend ou non du couple (θ_{O}, T_s) . La comparaison entre la figure 4.22b et la figure 4.19 montre un bon accord théorie-expérience sur la forme des courbes de recouvrements (les valeurs absolues ne sont pas comparables car les températures sont différentes), dans le cas du dernier modèle proposé. On constate notamment que $\theta_{\text{CO}}(t)$ et $\theta_{\text{O}}(t)$ doivent présenter un point d'inflexion aux alentours de $t = t_{\text{max}}$. Ce dernier résulte de la diminution de la vitesse

d'adsorption du CO à très fort recouvrement en oxygène. Notons qu'une forte réduction du coefficient de collage du CO en présence d'oxygène est également observée sur Pd(110), la chimisorption du CO se faisant également via un état précurseur [150].

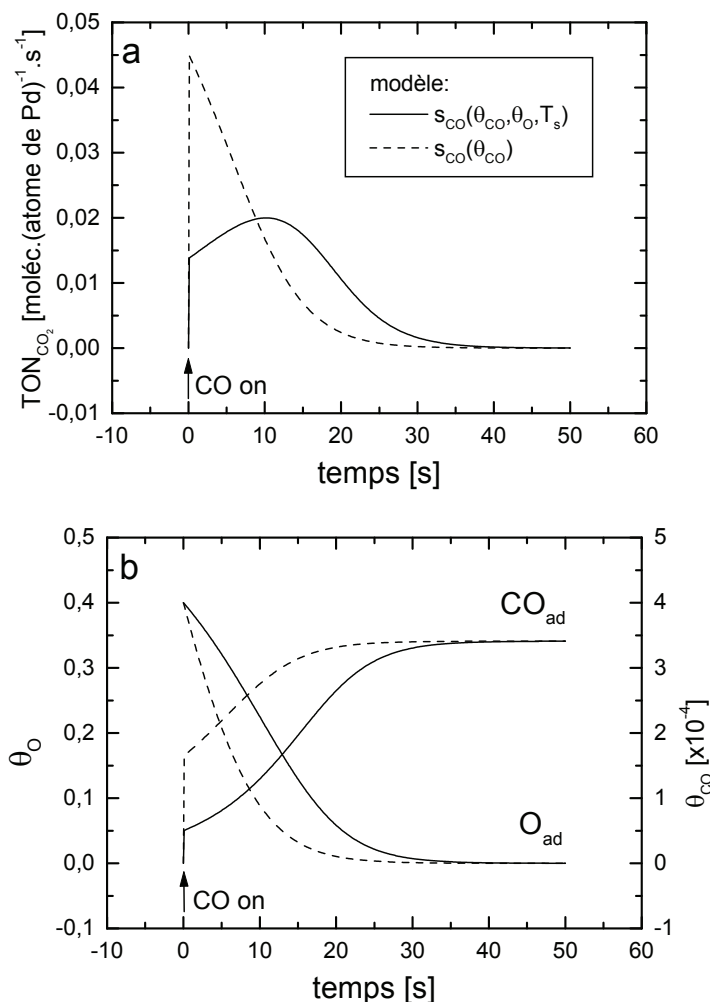


figure 4.22 : (a) *Turnover number* de production de CO₂ en fonction du temps, calculé pour $T_s=310^\circ\text{C}$. Le modèle de base et le modèle faisant intervenir une dépendance entre s_{CO} et (θ_O, T_s) donnent respectivement la courbe en tirets et la courbe en trait plein. (b) Recouvrements correspondants. Noter que l'échelle verticale associée à θ_{CO} (à droite) est 10^3 fois plus petite que celle qui correspond à θ_O (à gauche).

4.4 Conclusion

La réaction d'oxydation du CO a été étudiée dans la gamme de températures [120-400°C], pour des tailles moyennes d'agrégats allant de 2.8 à 15 nm. Le TON stationnaire (jet pulsé de CO et pression isotrope d'oxygène fixe, $p_{O_2}=1.0\times 10^{-7}$ ou 5.0×10^{-8} Torr) est plus élevé sur les petits agrégats ($d=4$ nm) que sur les gros agrégats ($d=13$ nm). De plus, la dépendance en température du TON est sensible à la taille des agrégats. L'existence d'un phénomène de diffusion des réactifs sur le support empêche néanmoins une comparaison

précise des vitesses de réaction. Une meilleure compréhension des effets de taille passe donc par l'étude du régime transitoire.

Grâce à une modélisation semi-quantitative de la cinétique réactionnelle, nous avons mis en évidence les mécanismes responsables de la spécificité des agrégats (par rapport aux surfaces compactes) dans les deux régimes extrêmes de la réaction :

(a) *Régime basse température* ($T_s < \approx 200^\circ\text{C}$).

Etape limitante : adsorption de l'oxygène.

Particularité des agrégats : deux types de sites d'adsorption pour le CO.

Expériences : pression isotrope d'oxygène + jet de CO.

Plusieurs secondes après la fermeture du jet de CO, un pic de CO_2 apparaît. Il est d'autant plus tardif que la température et la pression d'oxygène sont basses, et d'autant plus intense que les agrégats sont petits. Ce phénomène s'explique par le blocage, par du CO fortement adsorbé sur les arêtes des agrégats (le recouvrement en CO est élevé à basse température), de l'adsorption de l'oxygène. La durée du pic de CO_2 est contrôlée par la cinétique de libération des sites d'arêtes par le CO ($v \approx 10^{12} \text{ s}^{-1}$ et $E \approx 27 \text{ kcal/mol}$) : c'est l'adsorption de l'oxygène sur les sites laissés vacants qui permet une recrudescence transitoire de la production de CO_2 . Lorsque la taille des agrégats diminue, la proportion de sites d'arêtes augmente, donc le nombre de molécules CO fortement adsorbées augmente, ce qui induit un pic de CO_2 plus important. Aux températures plus élevées, la quantité de CO adsorbée est plus faible, et l'adsorption d'oxygène n'est plus limitante.

(b) *Régime haute température* ($T_s > \approx 200^\circ\text{C}$).

Etape limitante : adsorption du CO.

Particularité des agrégats : existence d'un mécanisme précurseur de l'adsorption du CO.

Expériences : couche pré-adsorbée d'oxygène + jet de CO.

La vitesse de formation de CO_2 n'atteint pas son maximum dès l'instant d'ouverture du jet de CO : il existe une « période d'inhibition » lors de laquelle v_{CO_2} augmente lentement, jusqu'à atteindre son maximum, puis chuter par manque d'oxygène. Cette période est d'autant plus longue que la température est élevée. Ce résultat expérimental, qui n'est pas observé sur Pd(111), est expliqué par l'existence d'un état précurseur de la chimisorption du CO : à fort recouvrement en oxygène, le CO se physisorbe sur les îlots denses d'oxygène présente sur les agrégats. Sa probabilité de chimisorption sur le palladium va résulter d'une compétition entre la désorption depuis l'état précurseur, et la diffusion de l'état précurseur vers l'état chimisorbé. A des températures suffisamment élevées, c'est l'adsorption du CO qui va limiter la réaction, d'où une inhibition de la chimisorption du CO, et une vitesse de réaction plus faible. En revanche, lorsqu'une grande partie de l'oxygène a réagi, la chimisorption directe du CO devient majoritaire, et v_{CO_2} varie comme le recouvrement en oxygène. Le recouvrement en oxygène à saturation a été mesuré : $\theta_{\text{O}}^{\text{max}} \approx 0.4$. Tout comme la cinétique de réaction, il est indépendant de la taille des agrégats (pour $d \geq 4 \text{ nm}$).

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Nous avons étudié la réactivité du catalyseur modèle supporté Pd/MgO(100) vis-à-vis de processus simples (chimisorption de NO et réactions bimoléculaires CO+NO et CO+O₂). L'utilisation conjointe, sous ultravide, des techniques de spectrométrie de masse et de jet moléculaire pulsé, nous a permis d'accéder à la cinétique de ces processus, et d'en déduire les étapes élémentaires (par ex. : dissociation de NO et désorption de N₂ dans le cas de NO/Pd/MgO) des mécanismes impliqués. Grâce à une bonne connaissance de nos catalyseurs, élaborés par croissance sous ultravide et caractérisés par microscopie électronique en transmission, nous avons pu mettre en valeur l'influence de la morphologie des agrégats sur leur réactivité (corrélations entre l'activité de la réaction CO+NO et la présence de facettes (111), importance des arêtes dans la réaction CO+O₂). Nous résumons ci-dessous les principaux résultats de ce travail de thèse.

Adsorption du NO. La probabilité de physisorption de NO sur MgO(100) a été mesurée : $\alpha_{\text{NO/MgO}}=0.56$. Les molécules physisorbées diffusent sur le support et peuvent se chimisorber sur les agrégats. Ce phénomène a pu être quantifié en fonction de la température et de la morphologie du catalyseur. Une fois chimisorbées, les molécules se dissocient, formant de l'azote et de l'oxygène adsorbés, ou se désorbent. Après un stade de dissociation intense sur le catalyseur frais, la capacité de dissociation de la surface est diminuée, du fait de l'adsorption irréversible d'oxygène, mais reste tout de même élevée et stable. La dissociation du NO conduit à la désorption d'azote. Nous avons mesuré le facteur de fréquence et l'énergie d'activation caractérisant la cinétique de désorption du NO pour des agrégats de taille supérieure à 14 nm : $\nu_{\text{dés}}=10^{13} \text{ s}^{-1}$ et $E_{\text{dés}}=32 \text{ kcal/mol}$. Ces valeurs sont compatibles avec les données sur le palladium massif.

Réaction CO+NO. La vitesse de la réaction est maximale à 260°C à pressions de réactifs égales ($p_{\text{CO}}=p_{\text{NO}}=5 \times 10^{-8} \text{ Torr}$). Elle s'écrit globalement : $\text{CO}+\text{NO} \rightarrow \text{CO}_2+\frac{1}{2}\text{N}_2$, avec une légère production de N₂O aux alentours de 230°C. A plus basse température, la vitesse de la réaction est limitée par l'étape de dissociation du NO, du fait du fort recouvrement de la surface. A plus haute température, c'est l'adsorption du CO qui constitue l'étape limitante de la réaction, comme le montre l'augmentation de la température du maximum d'activité catalytique lorsque la pression de CO augmente. La vitesse de réaction, par atome de palladium de surface, augmente lorsque la taille des agrégats diminue. Cependant, le calcul de la probabilité de réaction de NO, qui tient compte de la diffusion des molécules sur le support, nous permet d'accéder à l'effet de taille intrinsèque, qui s'avère plus modeste que l'effet de taille apparent précédent. De plus, la dépendance réactivité-taille est modifiée, et est en corrélation, en régime « basse température », avec le taux de dissociation de NO mesuré en l'absence de CO.

Réaction CO+O₂. L'analyse du régime transitoire de la réaction $\text{CO}+\frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$, considérée comme insensible à la structure, nous a pourtant permis de mettre en évidence des

effets morphologiques importants. Les sites constituant les arêtes des agrégats adsorbent le CO plus fortement que les facettes, ce qui donne lieu à un phénomène d'inhibition de l'adsorption de l'oxygène par le CO à des températures inférieures à 200°C. Si l'on ferme le jet de CO lors du régime stationnaire de la réaction, du CO₂ apparaît tardivement, du fait de la libération progressive des arêtes, qui rend possible l'adsorption de l'oxygène et sa réaction avec le CO fortement lié encore présent. Cette expérience a pu être simulée grâce à un modèle cinétique. D'autre part, des expériences de consommation, par le CO, de couches d'oxygène pré-adsorbées, font apparaître un état précurseur de la chimisorption du CO : à fort recouvrement en oxygène, le CO se physisorbe sur les îlots denses d'oxygène présents sur les agrégats. A des températures suffisamment élevées (supérieure à 200°C), la désorption du précurseur inhibe la chimisorption du CO, et donc la réaction elle-même.

Dans les parties consacrées à l'adsorption du NO et à sa réduction par le CO, la prise en compte du phénomène de chimisorption des réactifs induite par la diffusion sur le support constitue un aspect original de notre étude. Cette approche nous a conduit à nous interroger sur la notion de réactivité « effective » (ou intrinsèque). En effet, les études de réactivité considèrent habituellement le *turnover number* comme la grandeur pertinente pour mesurer l'activité des catalyseurs. Nous avons démontré que, si cette grandeur est relativement simple d'accès et a un intérêt pratique (on rapporte la vitesse à une quantité de matière active exposée au gaz), elle n'est pas adaptée à la comparaison des réactivités intrinsèques des agrégats lorsqu'un effet de support existe.

De plus, la correction de cet effet a fourni une preuve supplémentaire (en plus du comportement de la cinétique réactionnelle en fonction de la température de la surface et de la pression de CO) à l'affirmation que l'étape limitante de la réaction CO+NO sur le palladium à basse température est la dissociation du NO. En effet, les agrégats de taille moyenne 7 nm, qui ont le plus fort taux de dissociation de NO, sont aussi les plus actifs dans la catalyse de la réaction CO+NO. Il est intéressant d'observer que ces agrégats sont ceux qui comportent la plus forte proportion de facettes (111), et que la surface Pd(111) s'avère précisément la plus active.

Dans la partie relative à la réaction d'oxydation du CO, une autre approche a été choisie pour identifier les effets de taille : l'analyse de la cinétique transitoire. En effet, c'est dans les processus transitoires que les différences petits / gros agrégats (fraction de sites « spéciaux » d'adsorption de CO plus importante sur les petits agrégats) ou agrégats / surfaces étendues (recouvrement d'oxygène plus élevé sur les agrégats) sont les plus visibles.

Tout au long de ce travail, nous nous sommes attachés à clarifier la notion d'« effet de taille ». Dans le cas des deux réactions étudiées, et dans la gamme de tailles considérée, une fois retiré l'effet amplificateur du support, la réactivité des agrégats ne se distingue pas fondamentalement de celle des monocristaux massifs. Plus que la taille, c'est la *morphologie* des agrégats, et donc principalement l'orientation cristallographique des différentes facettes, qui gouverne leur réactivité. Lorsque la taille des agrégats est réduite à quelques nanomètres, le facteur « taille » intervient indirectement : le nombre d'atomes d'arêtes, par rapport au

nombre total d'atomes de surface, devient non négligeable, ce qui influence la réactivité globale du catalyseur.

Cependant il nous faut souligner les limites de notre étude. Devant la complexité du catalyseur que nous employons et des phénomènes que nous souhaitons décrire, la sonde utilisée (spectromètre de masse) peut sembler trop globale. Ainsi, certains effets invoqués (diffusion sous la surface, adsorption/réaction préférentielle sur certains sites) ou non (effet de l'adsorption des réactifs sur la morphologie des agrégats [58,59], existence de structures de coadsorption particulières : îlots, etc.) sont difficiles à mettre en évidence. Ce sont cette multiplicité et cette complexité des phénomènes qui rendent nos simulations trop simples pour donner des résultats quantitatifs. Par ailleurs, les collections d'agrégats élaborées n'étant pas parfaitement homogènes (en densité, taille et morphologie), la part d'incertitude dans l'interprétation des résultats est d'autant plus grande.

Une perspective immédiate à ce travail pourrait être de réaliser des expériences de réaction $\text{CO} + \text{NO}$ en utilisant cette fois-ci un jet de CO et une pression isotrope de ^{15}NO . En étudiant de façon systématique l'évolution de la vitesse de formation des produits de réaction (CO_2 , N_2 , N_2O) en fonction de la température du substrat, des pressions partielles de CO et de NO, et de la taille des agrégats, on pourrait disposer d'une « base de données » décrivant précisément la dépendance vitesse-pressions (i.e. détermination de x et y dans la relation : $v \propto p_{\text{CO}}^x p_{\text{NO}}^y$) pour différentes températures et morphologies. De cette façon, une analyse plus détaillée du mécanisme réactionnel serait envisageable, avec l'aide de simulations numériques.

Plus généralement, une compréhension accrue de la catalyse sera rendue possible par un meilleur contrôle de l'élaboration et une meilleure caractérisation des catalyseurs supportés. Concernant l'élaboration, plusieurs voies sont aujourd'hui explorées. La nano-lithographie [151,152] et le dépôt métallique sous la pointe d'un microscope à effet tunnel (STM) [153] permettent de réaliser des réseaux périodiques de particules. Ces techniques sont pour l'instant limitées par des problèmes de stabilité chimique et thermique, de résolution spatiale (lithographie) ou de temps d'élaboration (dépôt sous pointe). Radicalement différent, notre projet consistera à faire croître des agrégats sur la surface « nano-structurée » d'un film mince de MgO orienté (111). En effet, selon les prévisions théoriques de Pojani *et al.* [154], cette surface devrait se reconstruire en un réseau périodique formé de « nano-pyramides », dont la taille serait proportionnelle à l'épaisseur du film de MgO. On espère ainsi réaliser des collections homogènes d'agrégats tous identiques (qui croîtraient au sommet des pyramides) et de densité contrôlée, i.e. des catalyseurs « idéaux ». Concernant la caractérisation des catalyseurs supportés, le STM permet déjà d'observer de petits agrégats à l'échelle atomique [155], mais ne peut pas être utilisé sur des supports isolants massifs. En microscopie à force atomique (AFM), la détermination de la forme d'agrégats de taille ≈ 10 nm est d'ores et déjà possible [28], même si la résolution atomique n'est pas encore d'actualité. L'objectif est de pouvoir suivre l'éventuelle évolution de la forme des agrégats lors d'une réaction catalytique. Comme le prévoient théoriquement Zhdanov et Kasemo [156], la restructuration induite par

l'adsorption doit entraîner une modification notable de la cinétique de réaction. D'autre part, pour franchir le fossé séparant catalyseurs réels et catalyseurs modèles (*material gap*), on sera amené à élaborer des catalyseurs modèles à grande surface spécifique, i.e. des agrégats métalliques déposés par voie chimique sur des poudres bien caractérisées (par ex. des microcubes monocristallins de MgO [157]). Notons qu'il existe des microscopes électroniques en transmission à haute résolution permettant d'observer de tels catalyseurs en conditions de réaction, à des pressions allant jusqu'à 50 mbar [158].

Sur les surfaces étendues de monocristaux, il devient aujourd'hui possible de visualiser des réactions chimiques à l'échelle atomique, sous ultravide, grâce à la microscopie par effet tunnel (STM) [159,160,161], voire d'observer la vibration d'adsorbats individuels par spectroscopie tunnel (STS) [162]. A plus haute pression, le STM permet déjà d'observer des reconstructions de surface induites par l'adsorption de gaz [152,163], et même des structures d'adsorbats [164]. De nouvelles techniques optiques, telles que la microscopie ellipsométrique (EMSI) et la microscopie par réflexion anisotrope (RAM) offrent la possibilité de visualiser, à des pressions pouvant atteindre 1 atm, des réactions catalytiques à l'échelle macroscopique (par ex. : oscillations spatio-temporelles de concentrations d'adsorbats dans le système (CO+O₂)/Pt(110)) [119]. Par ailleurs, les spectroscopies vibrationnelles comme la génération de somme de fréquences (SFG) offrent de nouvelles perspectives pour le suivi des réactions *in situ* (par ex. : identification d'intermédiaires réactionnels), sans limitation de pression [152,165]. La caractérisation *in situ*, à haute pression (afin de réduire le *pressure gap* entre catalyse « réelle » et modèle), des réactions chimiques et des catalyseurs est l'un des enjeux majeurs des recherches en catalyse.

Enfin, l'étude de la *dynamique* des processus de surface est actuellement en plein essor. Par exemple, la chimiluminescence donne des indications sur l'état d'excitation des molécules qui se désorbent, et renseigne donc sur les *états de transition* (ou « complexes activés », par ex. : l'état séparant CO_{ad}+O_{ad} et CO₂ dans la réaction d'oxydation du CO) et sur la géométrie des sites catalytiques, en régime de réaction stationnaire [114,115]. Les techniques récentes de photochimie, utilisant des lasers femtoseconde, permettent une résolution temporelle des processus catalytiques [166], ce qui ouvre la voie, parallèlement aux calculs *ab initio* [112], à une description complète du *chemin réactionnel* (i.e. énergie et géométrie du système en fonction du temps).

BIBLIOGRAPHIE

- [1] R.A. van Santen, J.W. Niemantsverdriet, *Chemical kinetics and catalysis*, Plenum Press, New York, 1995
- [2] G.A. Somorjai, *Chimie des surfaces et catalyse*, Ediscience International, Paris, 1995
- [3] M. Boudart, *Adv. Catal.* **20** (1969) 1
- [4] M. Boudart, G. Djéga-Mariadassou, *Kinetics of heterogeneous catalytic reactions*, Princeton University Press, Princeton, 1984
- [5] J.C. Bertolini, *Surf. Rev. Lett.* **3** (1996) 1857, « Local order at the surface of binary alloys in relation to their chemical reactivity »
- [6] T. Engel, G. Ertl, *Adv. Catal.* **28** (1979) 1, « Catalytic oxidation of CO on platinum metals »
- [7] C.V. Ovesen, B.S. Clausen, J. Schiotz, P. Stoltze, H. Topsøe, J.K. Nørskov, *J. Catal.* **168** (1997) 133, « Kinetic implications of dynamical changes in catalyst morphology during methanol synthesis over Cu/ZnO catalysts »
- [8] P. Stoltze, J.K. Nørskov, *Phys. Rev. Lett.* **55** (1985) 2502, « Bridging the « pressure gap » between ultrahigh-vacuum surface physics and high-pressure catalysis »
- [9] P.L.J. Gunter, J.W. Niemantsverdriet, F.H. Ribeiro, G.A. Somorjai, *Catal. Rev. – Sci. Eng.* **39** (1997) 77, « Surface science approach to modeling supported catalysts »
- [10] C.R. Henry, *Surf. Sci. Rep.* **31** (1998) 231, « Surface studies of supported model catalysts »
- [11] M. Bäumer, H.-J. Freund, *Prog. Surf. Sci.* **61** (1999) 127, « Metal deposits on well-ordered oxide films »
- [12] U. Heiz, W.-D. Schneider, in *Metal clusters and dots*, éd. K.-H. Meiwes-Broer, Springer Verlag, Heidelberg, 1999, « Physical chemistry of supported clusters »
- [13] M. Thomas, J.T. Dickinson, H. Poppa, G.M. Pound, *J. Vac. Sci. Technol.* **15** (1978) 568, « Chemisorption of CO on Pd particles supported on mica »
- [14] E. Gillet, S. Channakhone, V. Matolin, *J. Catal.* **97** (1986) 437, « Crystallographic structure and chemisorption activity of palladium/mica model catalysts. II. Temperature programmed desorption study of CO chemisorption on well-defined palladium particles »
- [15] V. Matolin, I. Stara, *Surf. Sci.* **398** (1998) 117, « CO diffusion over the alumina support of Pd particle model catalysts »
- [16] C. Duriez, C.R. Henry, C. Chapon, *Surf. Sci.* **253** (1991) 190, « Molecular beam study of the chemisorption of CO on well shaped palladium particles epitaxially oriented on MgO(100) »
- [17] S. Roberts, R.J. Gorte, *J. Chem. Phys.* **93** (1990) 5337, « A comparison of Pt overlayers on α -Al₂O₃(0001), ZnO(0001)Zn, and ZnO(000-1)O »

- [18] M. Franck, S. Andersson, J. Libuda, S. Stempel, A. Sandell, B. Brena, A. Giertz, P.A. Brühwiler, M. Bäumer, N. Martensson, H.-J. Freund, *Chem. Phys. Lett.* **279** (1997) 92, « Particle size dependent CO dissociation on alumina-supported Rh : a model study »
- [19] H. Cordatos, T. Bunluesin, R.J. Gorte, *Surf. Sci.* **323** (1995) 219, « Study of CO, NO, and H₂ adsorption on model Pd/ α -Al₂O₃(0001) catalysts »
- [20] X. Xu, D.W. Goodman, *Catal. Lett.* **24** (1994) 31, « The effect of particle size on nitric oxide decomposition and reaction with carbon monoxide on palladium catalysts »
- [21] R. Zhang, A. Ludviksson, C.T. Campbell, *Catal. Lett.* **25** (1994) 277, « The chemisorption of methanol on Cu films on ZnO(000-1)-O »
- [22] V. Matolin, E. Gillet, *Surf. Sci.* **166** (1986) L115, « The surface diffusion in CO oxidation on small supported Pd particles : experimental evidence »
- [23] S. Ladas, H. Poppa, M. Boudart, *Surf. Sci.* **102** (1981) 151, « The adsorption and catalytic oxidation of carbon monoxide on evaporated palladium particles »
- [24] I. Stara, V. Nehasil, V. Matolin, *Surf. Sci.* **331-333** (1995) 173, « The influence of particule size on CO oxidation on Pd/alumina model catalyst »
- [25] X. Xu, D.W. Goodman, *J. Phys. Chem.* **97** (1993) 7711, « An infrared and kinetic study of CO oxidation on model silica-supported palladium catalysts »
- [26] M. Eriksson, L.-G. Petersson, *Surf. Sci.* **311** (1994) 139, « Spillover of hydrogen, oxygen and carbon monoxide in oxidation reactions on SiO₂ supported Pd »
- [27] C. Becker, C.R. Henry, *Surf. Sci.* **352-354** (1996) 457, « Cluster size dependent kinetics for the oxidation of CO on a Pd/MgO(100) model catalyst »
- [28] H. Fornander, *thèse*, Université de Linköping (Suède), 1998, « Characterisation of structural and catalytic properties of Pd grown on MgO »
- [29] G.S. Zafiris, R.J. Gorte, *J. Catal.* **140** (1993) 418, « CO oxidation on Pt/ α -Al₂O₃(0001) : evidence for structure sensitivity »
- [30] U. Heiz, A. Sanchez, S. Abbet, W.-D. Schneider, *J. Am. Chem. Soc.* **121** (1999) 3214, « Catalytic oxidation of CO on monodispersed Pt clusters : each atom counts »
- [31] V. Nehasil, I. Stara, V. Matolin, *Surf. Sci.* **352-354** (1996) 305, « Size effect study of carbon monoxide oxidation by Rh surfaces »
- [32] U. Heiz, A. Sanchez, S. Abbet, W.-D. Schneider, *Eur. Phys. J. D* **9** (1999), à paraître, « How reactive are gold and platinum metals in their cluster phase ? »
- [33] M. Valden, X. Lai, D.W. Goodman, *Science* **281** (1998) 1647, « Onset of catalytic activity of gold clusters on titania with the appearance of nonmetallic properties »
- [34] D.R. Rainer, S.M. Vesecky, M. Koranne, W.S. Oh, D.W. Goodman, *J. Catal.* **167** (1997) 234, « The CO+NO reaction over Pd : a combined study using single-crystal, planar-model-supported, and high-surface-area Pd/Al₂O₃ catalysts »
- [35] K. Coulter, X. Xu, D.W. Goodman, *J. Phys. Chem.* **98** (1994) 1245, « Structural and catalytic properties of model supported nickel catalysts »
- [36] Y. Hadj Romdhane, B. Bellamy, V. De Gouveia, A. Masson, M. Che, *Appl. Surf. Sci.* **31** (1988) 383, « Structure sensitivity : hydrogenolysis of n-butane and hydrogenation of ethylene on nickel clusters condensed onto amorphous silica »

- [37] V. De Gouveia, B. Bellamy, Y. Hadj Romdhane, A. Masson, M. Che, *Z. Phys. D.* **12** (1989) 587, « Electronic effect induced by variation of size for Pd clusters in 1,3-butadiene hydrogenation »
- [38] B. Tardy, C. Noupa, C. Leclercq, J.-C. Bertolini, A. Hoareau, M. Treilleux, J.P. Faure, G. Nihoul, *J. Catal.* **129** (1991) 1, « Catalytic hydrogenation of 1,3-butadiene on Pd particles evaporated on carbonaceous supports : particle size effect »
- [39] H. Glassl, K. Hayek, R. Kramer, *J. Catal.* **68** (1981) 397, « Electron microscopy of Pt/Al₂O₃ model catalysts. III. The hydrogenolysis of methylcyclopentane as a function of particle size »
- [40] C. R. Henry, C. Chapon, C. Duriez, *J. Chem. Phys.* **95** (1991) 700, « Precursor state in the chemisorption of CO on supported palladium clusters »
- [41] C.R. Henry, *Surf. Sci.* **223** (1989) 519, « On the effect of the diffusion of carbon monoxide on the substrate during CO oxidation on supported palladium clusters »
- [42] V.P. Zhdanov, B. Kasemo, *J. Catal.* **170** (1997) 377, « Kinetics of rapid heterogeneous reactions on the nanometer scale »
- [43] F. Pesty, H.-P. Steinrück, T.E. Madey, *Surf. Sci.* **339** (1995) 83, « Thermal stability of Pt films on TiO₂(110) : evidence for encapsulation »
- [44] M. Haruta, *Catal. Today* **36** (1997) 153, « Size- and support-dependency in the catalysis of gold »
- [45] M. Che, C.O. Bennett, *Adv. Catal.* **36** (1989) 55, « The influence of particle size on the catalytic properties of supported metals »
- [46] C.R. Henry, C. Chapon, S. Giorgio, C. Goyhenex, in *Chemisorption and reactivity on supported clusters and thin films*, éd. R.M. Lambert et G. Pacchioni, NATO ASI Series E, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1997, p. 117, « Size effects in heterogeneous catalysis »
- [47] C. Mottet, *thèse*, Université d'Aix-Marseille II, 1997, « Etude par simulation numérique d'agrégats libres mono- et bi-métalliques »
- [48] C. Goyhenex, M. Croci, C. Claeys, C.R. Henry, *Surf. Sci.* **352-354** (1996) 475, « FTIR studies of the adsorption of CO on supported metallic clusters Pd/MgO(100) »
- [49] C.R. Henry, C. Chapon, C. Goyhenex, R. Monot, *Surf. Sci.* **272** (1992) 283, « Size effect in the CO chemisorption on palladium clusters supported on magnesium oxide »
- [50] B. Hammer, Y. Morikawa, J.K. Norskov, *Phys. Rev. Lett.* **76** (1996) 2141, « CO chemisorption at metal surfaces and overlayers »
- [51] C. Mottet, G. Trégliat, B. Legrand, *Surf. Sci.* **352-354** (1996) 675, « Electronic structure of Pd clusters in the tight-binding approximation : influence of spd-hybridization »
- [52] J.-C. Bertolini, P. Delichère, J. Massardier, B. Tardy, *Catal. Lett.* **6** (1990) 215, « Electronic properties of supported Pd aggregates in relation with their reactivity for 1,3-butadiene hydrogenation »
- [53] L. Porte, M. Phaner, C. Noupa, B. Tardy, J.-C. Bertolini, *Ultramicroscopy* **42-44** (1992) 1355, « Scanning tunneling microscopy investigation of small palladium catalyst particles supported on graphite »

- [54] U. Heiz, in *Recent research developments in physical chemistry*, TRN, Trivandrum, 1998, « Physical and chemical properties of size-selected, supported clusters »
- [55] M. Meunier, *thèse*, Université d'Aix-Marseille III, 1995, « Etude, par diffraction d'atomes d'hélium, des premiers stades de la croissance d'agrégats de palladium sur une surface (100) d'oxyde de magnésium »
- [56] M. Meunier, C.R. Henry, *Surf. Sci.* **307-309** (1994) 514, « Nucleation and growth of metallic clusters on MgO(100) by helium diffraction »
- [57] C.R. Henry, M. Meunier, *Vacuum* **50** (1998) 157, « Power laws in the growth kinetics of metal clusters on oxide surfaces »
- [58] H. Graoui, *thèse*, Université d'Aix-Marseille II, 1998, « Effet de l'adsorption de l'oxygène sur la morphologie des agrégats de Pd supportés sur MgO(001) »
- [59] H. Graoui, S. Giorgio, C.R. Henry, *Surf. Sci.* **417** (1998) 350, « Shape variations of Pd particles under oxygen adsorption »
- [60] C. Duriez, *thèse*, Université d'Aix-Marseille III, 1989, « Cinétique de chimisorption de CO sur des particules de Pd de morphologie définie »
- [61] C.R. Henry, C. Chapon, C. Duriez, S. Giorgio, *Surf. Sci.* **253** (1991) 177, « Growth and morphology of palladium particles epitaxially deposited on a MgO(100) surface »
- [62] S. Giorgio, C.R. Henry, C. Chapon, J.-M. Pénisson, *J. Cryst. Growth*, **100** (1990) 254, « Structure and morphology of small palladium particles (2-6 nm) supported on MgO micro-cubes »
- [63] C. Becker, C.R. Henry, *Catal. Lett.* **43** (1997) 55, « A second CO adsorption state on palladium clusters supported on MgO(100) »
- [64] J. Oudar, *La chimie des surfaces*, Presses Universitaires de France, 1973
- [65] G. Comsa, R. David, *Surf. Sci. Rep.* **5** (1985) 145, « Dynamical parameters of desorbing molecules »
- [66] D. David, R. Caplain, *Méthodes usuelles de caractérisation des surfaces*, Eyrolles, 1988
- [67] C. Duriez, C. Chapon, C.R. Henry, J.M. Rickard, *Surf. Sci.* **230** (1990) 123, « Structural characterization of MgO(100) surfaces »
- [68] M.J. Yacaman, T. Ocaña Z., *Phys. Status. Sol. A* **42** (1977) 571, « High-resolution dark-field electron microscopy of small metal particles »
- [69] L. Piccolo, C.R. Henry, soumis à *Surf. Sci.*, « Molecular beam study of the adsorption and dissociation of NO on Pd clusters supported on MgO(100) »
- [70] G. Blyholder, *J. Phys. Chem.* **68** (1964) 2772
- [71] H. Conrad, G. Ertl, J. Küppers, E.E. Latta, *Surf. Sci.* **65** (1977) 235, « Interaction of NO and O₂ with Pd(111) surfaces »
- [72] P.W. Davies, R.M. Lambert, *Surf. Sci.* **110** (1981) 227, « Structural stability and chemisorption properties of a stepped palladium surface : O₂ and NO on Pd(331) »
- [73] H.-D. Schmick, H.-W. Wassmuth, *Surf. Sci.* **123** (1982) 471, « Adsorption, desorption and reaction kinetics of nitric oxide on a stepped Pd(111) surface »

- [74] R.D. Ramsier, Q. Gao, H. Neergaard Waltenburg, K.-W. Lee, O.W. Nooij, L. Lefferts, J.T. Yates Jr., *Surf. Sci.* **320** (1994) 209, « NO adsorption and thermal behavior on Pd surfaces. A detailed comparative study »
- [75] R.G. Sharpe, M. Bowker, *Surf. Sci.* **360** (1996) 21, « The adsorption and decomposition of NO on Pd(110) »
- [76] R. Wichtendahl, M. Rodriguez-Rodrigo, U. Hartel, H. Kuhlenbeck, H.-J. Freund, *Phys. Stat. Sol. A* **173** (1999) 93, « Thermodesorption of CO and NO from vacuum-cleaved NiO(100) and MgO(100) »
- [77] C.R. Henry, C. Chapon, *J. Physique* **46** (1985) 1217, « Scattering of metallic beams from insulator solid-surfaces : Cd/NaCl(100) »
- [78] R.M. Logan, J.C. Keck, *J. Chem. Phys.* **49** (1968) 860, « Classical theory for the interaction of gas atoms with solid surfaces »
- [79] J.A. Barker, D.J. Auerbach, *Surf. Sci. Rep.* **4** (1984) 1, « Gas-surface interactions and dynamics : thermal energy atomic and molecular beam studies »
- [80] T. Yamada, I. Matsuo, J. Nakamura, M. Xie, H. Hirano, Y. Matsumoto, K.-I. Tanaka, *Surf. Sci.* **231** (1990) 304, « Formation of a c(2×2) overlayer of nitrogen on Pd(100) by NO+CO reaction or NO+H₂ reaction »
- [81] J.-W. He, P.R. Norton, *Surf. Sci.* **204** (1988) 26, « Thermal desorption of oxygen from a Pd(110) surface »
- [82] V.A. Bondzie, P. Kleban, D.J. Dwyer, *Surf. Sci.* **347** (1996) 319, « XPS identification of the chemical state of subsurface oxygen in the O/Pd(110) system »
- [83] S. Ladas, R. Imbihl, G. Ertl, *Surf. Sci.* **280** (1993) 14, « The reactivity of high oxygen coverages on Pd(110) in catalytic CO oxidation »
- [84] S.H. Oh, C.C. Eickel, *J. Catal.* **128** (1991) 526, « Influence of metal particle size and support on the catalytic properties of supported rhodium : CO-O₂ and CO-NO reactions »
- [85] A. Siokou, R.M. van Hardeveld, J.W. Niemantsverdriet, *Surf. Sci.* **402-404** (1998) 110, « Surface reactions of nitrogen oxide on rhodium (100), adsorption, dissociation and desorption »
- [86] Y.Y. Yeo, L. Vattuone, D.A. King, *J. Chem. Phys.* **106** (1997) 1990, « Calorimetric investigation of NO and CO adsorption on Pd(100) and the influence of preadsorbed carbon »
- [87] L. Piccolo, C.R. Henry, *Appl. Surf. Sci.*, à paraître, « Reactivity of metal nanoclusters : nitric oxide adsorption and CO+NO reaction on Pd/MgO model catalysts »
- [88] K.C. Taylor, *Catal. Rev. – Sci. Eng.* **35** (1993) 457, « Nitric-oxide catalysis in automotive exhaust systems »
- [89] V.P. Zhdanov, B. Kasemo, *Surf. Sci. Rep.* **29** (1997) 31, « Mechanism and kinetics of the NO-CO reaction on Rh »
- [90] H. Permana, K.Y.S. Ng, C.H.F. Peden, S.J. Schmieg, D.K. Lambert, D.N. Belton, *J. Catal.* **164** (1996) 194, « Adsorbed species and reaction rates for NO-CO over Rh(111) »
- [91] X. Xu, P. Chen, D.W. Goodman, *J. Phys. Chem.* **98** (1994) 9242, « A comparative study of the coadsorption of CO and NO on Pd(100), Pd(111), and silica-supported palladium particles with infrared reflection-absorption spectroscopy »

- [92] S.M. Vesecky, D.R. Rainer, D.W. Goodman, *J. Vac. Sci. Technol. A* **14** (1996) 1457, « Basis for structure sensitivity of the CO+NO reaction on palladium »
- [93] M. Daté, H. Okuyama, N. Takagi, M. Nishijima, T. Aruga, *Surf. Sci.* **350** (1996) 79, « Interaction of NO with CO on Pd(100) : ordered coadsorption structures and explosive reaction ».
- [94] S.B. Schwartz, L.D. Schmidt, *Surf. Sci.* **206** (1988) 169, « The NO+CO reaction on clean Pt(100) : multiple steady states and oscillations »
- [95] G. Ertl, *Adv. Catal.* **37** (1990) 213, « Oscillatory catalytic reactions at single-crystal surfaces »
- [96] T. Fink, J.P. Dath, R. Imbihl, G. Ertl, *J. Chem. Phys.* **95** (1991) 2109, « Kinetic oscillations in the NO+CO reaction on Pt(100) : experiments and mathematical modeling »
- [97] N.P. Magtoto, H.H. Richardson, *Surf. Sci.* **417** (1998) 189, « In situ infrared reflection-absorption spectroscopic characterization of sustained kinetic oscillations in the Pt(100)/NO+CO system »
- [98] G. Xi, J. Bao, S. Shao, S. Li, *J. Vac. Sci. Technol. A* **10** (1992) 2351, « Studies of interactions between NO and CO on a Pd surface by thermal programmed desorption and molecular beam relaxation spectrometry »
- [99] O. Kortlüke, W. von Niessen, *Surf. Sci.* **401** (1998) 185, « A Monte Carlo simulation of the CO+NO surface reaction involving molecular NO adsorption and several reaction paths »
- [100] K. Almusaiteer, S.S.C. Chuang, *J. Catal.* **184** (1999) 189, « Dynamic behavior of adsorbed NO and CO under transient conditions on Pd/Al₂O₃ »
- [101] T. Engel, G. Ertl, *J. Chem. Phys.* **69** (1978) 1267, « A molecular beam investigation of the catalytic oxidation of CO on Pd(111) »
- [102] L. Piccolo, C. Becker, C.R. Henry, *Eur. Phys. J. D* **9** (1999), à paraître, « Kinetic modeling of the CO oxidation reaction on supported metal clusters »
- [103] L. Piccolo, C. Becker, C.R. Henry, *Appl. Surf. Sci.*, à paraître, « Reaction between CO and a pre-adsorbed oxygen layer on supported palladium clusters »
- [104] I. Langmuir, *Trans. Faraday Soc.* **17** (1922) 672
- [105] J.T. Yates Jr., *Surf. Sci.* **299-300** (1994) 731, « Chemisorption on surfaces – an historical look at a representative adsorbate : carbon monoxide »
- [106] C.T. Campbell, G. Ertl, H. Kuipers, J. Segner, *J. Chem. Phys.* **73** (1980) 5862, « A molecular beam study of the catalytic oxidation of CO on a Pt(111) surface »
- [107] L.S. Brown, S.J. Sibener, *J. Chem. Phys.* **89** (1988) 1163 (Chap. I) et **90** (1989) 2807 (Chap. II), « A molecular beam scattering investigation of the oxidation of CO on Rh(111) »
- [108] G. Ertl, in *Catalysis Science and Technology*, éd. J.R. Anderson et M. Boudart, Vol. 4, Springer, Berlin, 1983, p. 209, « Kinetics of chemical processes on well-defined surfaces »
- [109] R.P.H. Gasser, *An introduction to chemisorption and catalysis by metals*, Clarendon Press, Oxford, 1985

- [110] C.R. Henry, in *Physics of Surfaces*, éd. A. Hoareau, K. Kern, J. Remillieux et W.D. Schneider, Frontières, Gif-sur-Yvette, 1996, p. 81, « Surface science study of the basic mechanisms of heterogeneous catalysis »
- [111] C.H.F. Peden, D.W. Goodman, M.D. Weisel, F.M. Hoffmann, *Surf. Sci.* **253** (1991) 44, « In situ FT-IRAS study of the CO oxidation reaction over Ru(001) ; I. Evidence for an Eley-Rideal mechanism at high pressures ? »
- [112] C. Stampfl, M. Scheffler, *Surf. Sci.* **377-379** (1997) 808, « Study of CO oxidation over Ru(0001) at high gas pressures »
- [113] R.I. Masel, *Principles of adsorption and reaction on solid surfaces*, John Wiley & Sons, New York, 1996
- [114] H. Uetsuka, K. Watanabe, H. Ohnuma, K. Kunimori, *Surf. Rev. Lett.* **4** (1997) 1359, « Structure-sensitivity in the dynamics of CO oxidation over Pd surfaces : infrared chemiluminescence of the product CO₂ »
- [115] K. Watanabe, H. Ohnuma, H. Kimpara, H. Uetsuka, K. Kunimori, *Surf. Sci.* **402-404** (1998) 100, « Dynamics and kinetics of CO oxidation on Pd(335) : infrared chemiluminescence of CO₂ »
- [116] R. Castell, S. Reif, W. Drachsel, J.H. Block, *Surf. Sci.* **377-379** (1997) 770, « Influence of laser-induced defects on catalytic oxidation on Pt(111) »
- [117] B. Hammer, O.H. Nielsen, J.K. Norskov, *Catal. Lett.* **46** (1997) 31, « Structure sensitivity in adsorption : CO interaction with stepped and reconstructed Pt surfaces »
- [118] H.H. Rotermund, W. Engel, M. Kordesch, G. Ertl, *Nature* **343** (1990) 355, « Imaging of spatio-temporal pattern evolution during carbon monoxide oxidation on platinum »
- [119] H.H. Rotermund, *Surf. Sci. Rep.* **29** (1997) 265, « Imaging of dynamic processes on surfaces by light »
- [120] S. Ladas, R. Imbihl, G. Ertl, *Surf. Sci.* **219** (1989) 88, « Kinetic oscillations during the catalytic CO oxidation on Pd(110) : the role of subsurface oxygen »
- [121] J.E. Turner, B.C. Sales, M.B. Maple, *Surf. Sci.* **103** (1981) 54, « Oscillatory oxidation of CO over a Pt catalyst »
- [122] J.E. Turner, B.C. Sales, M.B. Maple, *Surf. Sci.* **109** (1981) 591, « Oscillatory oxidation of CO over Pd and Ir catalysts »
- [123] F. Rumpf, H. Poppa, M. Boudart, *Langmuir* **4** (1988) 722, « Oxidation of carbon monoxide on palladium : role of the alumina support »
- [124] E.S. Putna, J.M. Vohs, R.J. Gorte, *Surf. Sci.* **391** (1997) L1178, « Oxygen desorption from α -Al₂O₃ (0001) supported Rh, Pt and Pd particles »
- [125] I. Stara, V. Nehasil, V. Matolin, *Surf. Sci.* **365** (1996) 69, « Influence of substrate structure on activity of alumina supported Pd particles : CO adsorption and oxidation »
- [126] V. Matolin, E. Gillet, N. Kruse, *Surf. Sci.* **186** (1987) L541, « Steady carbon formation during CO oxidation over small Pd particles : a static SIMS study »
- [127] C. Becker, C.R. Henry, *Réunion du GDR « Agrégats »*, Lyon, 1995, « Effet de taille dans la réaction d'oxydation de CO sur des agrégats de palladium supportés »

- [128] B. Hammer, J.K. Norskov, in *Chemisorption and reactivity on supported clusters and thin films*, éd. R.M. Lambert et G. Pacchioni, NATO ASI Series E, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1997, p. 285, « Theory of adsorption and surface reactions »
- [129] S. Sawaya, J. Goniakowski, C. Mottet, A. Saúl, G. Tréglia, *Phys. Rev. B* **56** (1997) 12161, « Charge redistribution at Pd surfaces : Ab initio grounds for tight-binding interatomic potentials »
- [130] T. Engel, *J. Chem. Phys.* **69** (1978) 373, « A molecular beam investigation of He, CO, and O₂ scattering from Pd(111) »
- [131] H. Conrad, G. Ertl, J. Küppers, *Surf. Sci.* **76** (1978) 323, « Interactions between oxygen and carbon monoxide on a Pd(111) surface »
- [132] H. C. Chuang, W.H. Weinberg, *Surf. Sci.* **299-300** (1994) 755, « Kinetic modeling of surface rate processes »
- [133] H.P. Bonzel, R. Ku, *Surf. Sci.* **33** (1972) 91, « Mechanisms of the catalytic carbon monoxide oxidation on Pt(110) »
- [134] M. Snabl, O. Borusik, V. Chab, M. Ondrejcek, W. Stenzel, H. Conrad, A.M. Bradshaw, *Surf. Sci.* **385** (1987) L1016, « Surface diffusion of CO molecules on Pd(111) studied with photoelectron emission microscopy »
- [135] S.E. Shore, J.P. Ansermet, C.P. Slichter, J.H. Sinfelt, *Phys. Rev. Lett.* **58** (1987) 953, « Nuclear-Magnetic-Resonance Study of the bonding and diffusion of CO chemisorbed on Pd »
- [136] A. von Oertzen, H.H. Rotermund, S. Nettesheim, *Chem. Phys. Lett.* **199** (1992) 131, « Investigation of diffusion of CO adsorbed on Pd(111) by a combined PEEM/LITD technique »
- [137] P. Hu, D.A. King, S. Crampin, M.-H. Lee, M.C. Payne, *J. Chem. Phys.* **107** (1997) 8103, « Ab initio diffusional potential energy surface for CO chemisorption on Pd(110) at high coverage : coupled translation and rotation »
- [138] R. Stumpf, M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.* **72** (1994) 254, « Theory of self-diffusion at and growth of Al(111) »
- [139] T. Fu, Y. Tzeng, T.T. Tsong, *Surf. Sci.* **366** (1996) L691, « Step edge diffusion and the structure of nanometer-size Ir islands on the Ir(111) surface »
- [140] G. Hoogers, B. Lesiak-Orlowska, D.A. King, *Surf. Sci.* **327** (1995) 47, « Diffusion on a stepped surface : H and D on Rh(332) »
- [141] U. Burghaus, H. Conrad, *Surf. Sci.* **364** (1996) 109, « Evidence for the oxidation of CO by molecular oxygen adsorbed on Ag(110) »
- [142] U. Burghaus, H. Conrad, *Surf. Sci.* **370** (1997) 17, « CO oxidation by atomically adsorbed oxygen on Ag(110) in the temperature range 100-300 K »
- [143] U. Burghaus, J. Ding, W.H. Weinberg, *Surf. Sci.* **396** (1998) 273, « Self-accelerating kinetics of CO₂ formation on Ir(110) »
- [144] M. Eriksson, L.-G. Ekedahl, *Surf. Sci.* **412-413** (1998) 430, « The catalytic oxidation of CO on polycrystalline Pd : experiments and kinetic modeling »
- [145] E. Voogt, *thèse*, Université d'Utrecht (Pays-Bas), 1997, « Palladium model catalysts »

- [146] T.W. Orent, S.D. Bader, *Surf. Sci.* **115** (1982) 323, « LEED and ELS study of the initial oxidation of Pd(100) »
- [147] E. Güler, K. Klier, G.W. Simmons, *Phys. Rev. B* **49** (1994) 14657, « C(2×2) oxygen-induced core-level shifts and surface states of Pd(100) »
- [148] J.-W. He, U. Memmert, K. Griffiths, P.R. Norton, *J. Chem. Phys.* **90** (1989) 5082, « Interaction of oxygen with a Pd(110) surface. I. Structures and coverages »
- [149] H. Tanaka, J. Yoshinobu, M. Kawai, *Surf. Sci.* **327** (1995) L505, « Oxygen-induced reconstruction of the Pd(110) surface : an STM study »
- [150] J. Goschnick, M. Grunze, J. Loboda-Cackovic, J.H. Block, *Surf. Sci.* **189-190** (1987) 137, « Sticking probability of CO on an oxygen covered Pd(110) surface under reaction conditions »
- [151] K. Wong, S. Johansson, B. Kasemo, *Faraday Discuss.* **105** (1996) 237, « Nanofabricated model catalysts – Manufacturing and model studies »
- [152] G.A. Somorjai, *Appl. Surf. Sci.* 121-122 (1997) 1, « New model catalysts (platinum nanoparticles) and new techniques (SFG and STM) for studies of reaction intermediates and surface restructuring at high pressures during catalytic reactions »
- [153] G.E. Engelmann, J.C. Ziegler, D.M. Kolb, *Surf. Sci.* **401** (1998) L420, « Electrochemical fabrication of large arrays of metal nanoclusters »
- [154] A. Pojani, F. Finocchi, J. Goniakowski, C. Noguera, *Surf. Sci.* **387** (1997) 354, « A theoretical study of the stability and electronic structure of the polar (111) face of MgO »
- [155] A. Piednoir, E. Perrot, S. Granjeaud, A. Humbert, C. Chapon, C.R. Henry, *Surf. Sci.* **391** (1997) 19, « Atomic resolution on small 3D metal clusters by STM »
- [156] V.P. Zhdanov, B. Kasemo, *Phys. Rev. Lett.* **81** (1998) 2482, « Kinetics of rapid heterogeneous reactions accompanied by the reshaping of supported catalyst crystallites »
- [157] S. Giorgio, C. Chapon, C.R. Henry, *Langmuir* **13** (1997), 2279, « Pd and Pd-Cu bimetallic particles prepared by decomposition of organic precursors on clean MgO microcrystals »
- [158] E.D. Boyes, P.L. Gai, *Ultramicroscopy* **67** (1997) 219, « Environmental high resolution electron microscopy and applications to chemical science »
- [159] F. Besenbacher, *Rep. Prog. Phys.* **59** (1996) 1737, « Scanning tunneling microscopy studies of metal surfaces »
- [160] W.W. Crew, R.J. Madix, *Surf. Sci.* **349** (1996) 275, « A scanning tunneling microscopy study of the oxidation of CO on Cu(110) at 400 K : site specificity and reaction kinetics »
- [161] J. Wintterlin, S. Völkening, T.V.W. Janssens, T. Zambelli, G. Ertl, *Science* **278** (1997) 1931, « Atomic and macroscopic reaction rates of a surface-catalyzed reaction »
- [162] B.C. Stipe, M.A. Rezaei, W. Ho, *Science* **280** (1998) 1732, « Single-molecule vibrational spectroscopy and microscopy »
- [163] P.B. Rasmussen, B.L.M. Hendriksen, H. Zeijlemaker, H.G. Ficke, J.W.M. Frenken, *Rev. Sci. Instr.* **69** (1998) 3879, « The reactor STM – a scanning tunneling microscope for investigation of catalytic surfaces at semiindustrial reaction conditions »

- [164] J.A. Jensen, K.B. Rider, M. Salmeron, G.A. Somorjai, *Phys. Rev. Lett.* **80** (1998) 1228, « High pressure adsorbate structures studied by scanning tunneling microscopy : CO on Pt(111) in equilibrium with the gas phase »
- [165] B. Bourguignon, S. Carrez, B. Dragnea, H. Dubost, *Surf. Sci.* **418** (1998) 171, « Vibrational spectroscopy of imperfect CO/Pd(111) surfaces obtained by adsorption between 150 and 230 K »
- [166] M. Bonn, S. Funk, C. Hess, D.N. Denzler, C. Stampfl, M. Scheffler, M. Wolf, G. Ertl, *Science* **285** (1999) 1042, « Phonon- versus electron-mediated desorption and oxidation of CO on Ru(0001) »

Résumé :

Les agrégats métalliques de taille nanométrique possèdent, par rapport aux matériaux massifs, des propriétés chimiques singulières, et constituent des modèles pour l'étude de la catalyse hétérogène. La réactivité d'agrégats de palladium, élaborés par croissance épitaxiale sur MgO(100) et caractérisés par microscopie électronique en transmission, a été étudiée. Des expériences d'adsorption de NO et de réactions CO+NO et CO+O₂ ont été réalisées sous ultravide par une technique de jet moléculaire pulsé.

Avant de se chimisorber sur les agrégats, les molécules de monoxyde d'azote peuvent diffuser sur le support. Nous avons mesuré la probabilité de physisorption de NO sur MgO, et quantifié ce phénomène de diffusion-capture. Une fois adsorbé sur le palladium, le NO se dissocie, produisant de l'azote, ou se désorbe. L'énergie d'activation de désorption du NO est de 32 kcal/mol. Une influence de la température et de la morphologie des agrégats sur leur capacité à adsorber et dissocier le NO a été mise en évidence.

La réaction de réduction de NO par CO produit essentiellement CO₂ et N₂. A pressions de réactifs égales, l'activité catalytique est maximale à environ 260°C. Les étapes limitantes de la réaction sont, à basse température, la dissociation du NO et, à haute température, l'adsorption du CO. La prise en compte de la diffusion des réactifs sur le support permet de déterminer précisément l'influence de la taille des agrégats sur leur activité catalytique, et révèle une corrélation avec les expériences d'adsorption de NO.

Enfin, la cinétique de la réaction d'oxydation du CO a été analysée en régime transitoire, à l'aide de simulations simples. En deçà d'environ 200°C, la vitesse de la réaction est limitée par l'inhibition de l'adsorption de l'oxygène par le CO fortement chimisorbé sur les arêtes des agrégats. Au-delà de 200°C, c'est l'existence d'un état précurseur de la chimisorption de CO à fort recouvrement en oxygène qui réduit la vitesse de production de CO₂.

Mots-clés : Agrégats métalliques, Palladium, Catalyseur modèle supporté, Chimisorption, Oxydation du monoxyde de carbone, Réduction du monoxyde d'azote, Jet moléculaire pulsé, Cinétique de l'interaction gaz-surface

Title : Reactivity of palladium clusters supported on MgO(100) : NO adsorption, CO+NO and CO+O₂ reactions

Abstract :

Nanometer-sized metal clusters show singular chemical properties comparatively to bulk materials, and are used as models for studying heterogeneous catalysis. The reactivity of palladium clusters, epitaxially grown on MgO(100) and characterised by transmission electron microscopy, has been investigated. In addition to NO adsorption, CO+NO and CO+O₂ reactions experiments have been performed under ultrahigh vacuum, using pulsed molecular beam methods.

Nitric oxide molecules can diffuse on the MgO support before being chemisorbed on the Pd clusters. We have measured the probability of NO physisorption on MgO, and analysed this diffusion-capture phenomenon in a quantitative way. Once adsorbed on palladium, NO either dissociates, producing nitrogen, or desorbs. The activation energy for NO desorption is 32 kcal/mol. An influence of the cluster temperature and morphology on the NO adsorption and dissociation capacity has been evidenced.

The NO reduction by CO produces mostly CO₂ and N₂. At equal pressures of reactants, the catalytic activity reaches a maximum at about 260°C. The rate-limiting steps of the reaction are, in the low temperature regime, the dissociation of NO and, in the high temperature regime, the adsorption of CO. Considering the diffusion of the reactants on the support, we have been able to accurately determine the effect of the cluster size on the catalytic activity, revealing a correlation with NO adsorption experiments.

Finally, the kinetics of the CO oxidation reaction has been analysed in the transient regime, with the help of simple simulations. Below about 200°C, the reaction rate is limited by the inhibition of oxygen adsorption by CO strongly bound to the cluster edges. Above 200°C, at high oxygen coverage, a precursor state of CO chemisorption induces a lowering of the CO₂ production rate.